

Our Ref.:
KON-1821

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

- - - - -x
In re Application of: :
H. Kashiwagi, et al :
Serial No.: : 600 Third Avenue
New York, NY 10016
Filed: Concurrently herewith :
For: SILVER SALT PHOTOTHERMOGRAPHIC DRY :
IMAGING MATERIAL :
- - - - -x

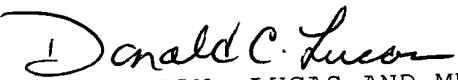
September 8, 2003

Commissioner of Patents
P.O. BOX 1450
Alexandria VA 222313-1450

S i r :

With respect to the above-captioned application,
Applicant(s) claim the priority of the attached application(s) as
Provided by 35 U.S.C. 119.

Respectfully submitted,


MUSERLIAN, LUCAS AND MERCANTI
Attorneys for Applicants
600 Third Avenue
New York, NY 10016
(212) 661-8000

Enclosed: Certified Priority Document, Japanese Patent
Application No. JP2002-268119 filed September 13, 2002

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日
Date of Application:

2002年 9月13日

出 願 番 号
Application Number:

特願2002-268119

[ST.10/C]:

[JP2002-268119]

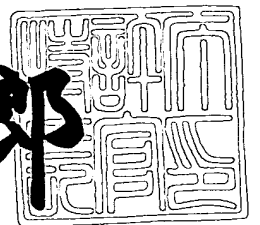
出 願 人
Applicant(s):

コニカ株式会社

2003年 6月10日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Japan Patent Office

太田信一郎



出証番号 出証特2003-3045001

【書類名】 特許願

【整理番号】 DKT2493457

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 G03C 1/498 502
G03C 1/12
G03C 1/30

【発明者】

 【住所又は居所】 東京都日野市さくら町 1 番地コニカ株式会社内

 【氏名】 柏木 寛司

【発明者】

 【住所又は居所】 東京都日野市さくら町 1 番地コニカ株式会社内

 【氏名】 滝口 秀樹

【発明者】

 【住所又は居所】 東京都日野市さくら町 1 番地コニカ株式会社内

 【氏名】 ソク マン ホー キムラ

【特許出願人】

 【識別番号】 000001270

 【氏名又は名称】 コニカ株式会社

 【代表者】 岩居 文雄

【手数料の表示】

 【予納台帳番号】 012265

 【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

 【物件名】 明細書 1

 【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

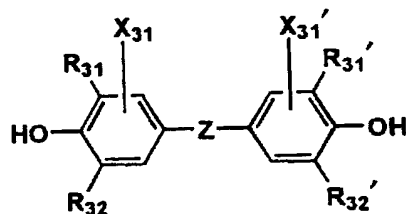
【発明の名称】 銀塩光熱写真ドライイメージング材料とそれを用いた画像記録方法及び画像形成方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 支持体上に、非感光性脂肪族カルボン酸銀塩粒子、感光性ハロゲン化銀粒子、銀イオン還元剤及びバインダーを含有する少なくとも 1 層の感光性層を有する銀塩光熱写真ドライイメージング材料において、下記一般式 (1) で表される化合物を含有し、かつ白色光または赤外光で露光した後、熱現像を施して得られる感度を S_A とし、露光前に加熱処理を施した後、白色光または赤外光で露光し、次いで熱現像を施して得られる感度を S_B とした時、該感度 S_A に対する感度 S_B の比 (S_B/S_A) が、0.2 以下であることを特徴とする銀塩光熱写真ドライイメージング材料。

【化 1】

一般式(1)



〔式中、Z は -S- 基または -C(R₃₃)(R₃₃')- 基を表す。R₃₃、R₃₃' は、各々水素原子または置換基を表す。R₃₁、R₃₂、R₃₁'、R₃₂' は、各々置換基を表す。X₃₁、X₃₁' は、各々水素原子または置換基を表す。〕

【請求項 2】 前記感光性ハロゲン化銀粒子が、粒子内部に電子トラップ能を有するドーパントを含有していることを特徴とする請求項 1 記載の銀塩光熱写真ドライイメージング材料。

【請求項 3】 前記感光性ハロゲン化銀粒子は、平均粒径が 0.04 μm 以下、0.07 μm 以上の感光性ハロゲン化銀粒子の比率が、銀量換算で全感光性ハロゲン化銀粒子の 50 質量% 以下であることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の銀塩光熱写真ドライイメージング材料。

【請求項 4】 支持体上に、非感光性脂肪族カルボン酸銀塩粒子、感光性ハ

ロゲン化銀粒子、銀イオン還元剤及びバインダーを含有する少なくとも1層の感光性層を有する銀塩光熱写真ドライイメージング材料において、前記一般式(1)で表される化合物を含有し、かつ該非感光性脂肪族カルボン酸銀塩粒子を形成する脂肪族カルボン酸の融点が、70℃以上、90℃以下であることを特徴とする銀塩光熱写真ドライイメージング材料。

【請求項5】 前記非感光性脂肪族カルボン酸銀塩粒子を形成する脂肪族カルボン酸の融点が、70℃以上、90℃以下であることを特徴とする請求項1～3のいずれか1項に記載の銀塩光熱写真ドライイメージング材料。

【請求項6】 請求項1～5のいずれか1項に記載の銀塩光熱写真ドライイメージング材料に画像を記録する画像記録方法において、露光を走査レーザ光が縦マルチであるレーザ光走査露光機により行うことを特徴とする画像記録方法。

【請求項7】 請求項1～5のいずれか1項に記載の銀塩光熱写真ドライイメージング材料が、有機溶剤を40～4500ppm含有している状態で熱現像することを特徴とする画像形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、銀塩光熱写真ドライイメージング材料とそれを用いた画像記録方法及び画像形成方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

近年、医療や印刷製版の分野では、画像形成材料の湿式処理に伴う廃液が作業性の上で問題となっており、環境保全や省スペース化の観点からも処理廃液の低減が強く望まれている。

【0003】

その為、レーザ・イメージャーやレーザ・イメージセッターのような効率的な露光が可能で、かつ高解像度で鮮明な黒色画像を形成することができる写真技術用途の光熱写真材料に関する技術が必要とされてきている。

【0004】

上記光熱写真材料に係る技術として、例えば、米国特許第3,152,904号明細書、同3,487,075号明細書、またはD. H. クロスタベル (Klosterboer) による「ドライシルバー写真材料 (Dry Silver Photographic Materials)」 (Handbook of Imaging Materials, Marcel Dekker, Inc. 第48頁、1991) 等に記載されているように、支持体上に有機銀塩、感光性ハロゲン化銀及び還元剤を含有する銀塩光熱写真ドライイメージング材料が知られている。この銀塩光熱写真ドライイメージング材料では、溶液系処理薬品を一切使用しないため、より簡便で環境を損なわないシステムをユーザーに提供することができる利点を有している。

【0005】

これらの銀塩光熱写真ドライイメージング材料は、感光性層中に設置された感光性ハロゲン化銀粒子を光センサーとし、有機銀塩を銀イオンの供給源とし、内蔵された還元剤によって80～250℃で熱現像することで画像を形成させ、定着を行わないことが特徴である。

【0006】

しかしながら、銀塩光熱写真ドライイメージング材料においては、有機銀塩、感光性ハロゲン化銀粒子及び還元剤を含有するため、熱現像前の保存期間にカブリが生じ易い。また、露光後、通常80～250℃で熱現像するだけで、特に定着処理を行わないため、熱現像後においても、ハロゲン化銀、有機銀塩及び還元剤等の全部あるいは一部が残留するため、長期間の保存過程で、熱や光により金属銀が生じ、銀画像の色調等の画質が変化し易いという問題がある。

【0007】

これらの問題を解決するための技術が、例えば、特開平6-208192号公報、同8-267934号公報、特開2000-16661号公報、米国特許第5,714,311号明細書、欧州特許第1,096,310号明細書及びこれらの特許文献に引用されている文献等において開示されているが、これらの開示技術の多くは、ある程度の効果を呈するものの、市場において要求されるレベルを満たすための技術としてはまだ十分なものではない。

【0008】

また、銀被覆率（カバーリングパワー）を高める等の目的で、銀塩光熱写真ドライイメージング材料に含有する感光性ハロゲン化銀粒子の粒径を小さくして数を増加させた場合には、現像後の銀画像の保存時および観察時に感光性ハロゲン化銀粒子が受ける光の影響により、銀画像の色調等の画質変動や劣化が一層大きくなるという問題が生じることが分かった。

【0009】

特に、医療用途の銀塩光熱写真ドライイメージング材料においては、より正確な診断を可能にするための画質向上が非常に重要な特性の一つと言われている。その一例として、例えば、観察時に目が疲れにくいような色調を有する銀画像色調が望まれている。その達成手段として、画像銀の形状や大きさを、銀イオン還元剤や色調剤を用いて制御する方法が提案されている（例えば、特許文献1参照。）。また、特定の銀イオン還元剤と実質的に特定のp-ビスフェノール化合物とを併用する方法が開示されている（例えば、特許文献2参照。）。しかしながら、上記方法により達成される品質は、いずれも画像色調として満足のいく品質ではなかった。即ち、画像色調を市場が望む改良を施すと、総じて生保存時や画像保存時のカブリの上昇や色調の変化が生じやすい欠点を有していた。

【0010】

【特許文献1】

特開2000-209144号公報（第1頁）

【0011】

【特許文献2】

特開2002-169249号公報（第1頁）

【0012】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、上記課題に鑑みてなされたものであり、その目的は、高感度、低カブリでありながら、保存安定性及び熱現像後の銀画像安定性に優れた銀塩光熱写真ドライイメージング材料とそれを用いた画像記録方法及び画像形成方法を提供することにある。

【0013】

【課題を解決するための手段】

本発明の上記目的は、以下の構成により達成される。

【0014】

1. 支持体上に、非感光性脂肪族カルボン酸銀塩粒子、感光性ハロゲン化銀粒子、銀イオン還元剤及びバインダーを含有する少なくとも1層の感光性層を有する銀塩光熱写真ドライイメージング材料において、前記一般式(1)で表される化合物を含有し、かつ白色光または赤外光で露光した後、熱現像を施して得られる感度を S_A とし、露光前に加熱処理を施した後、白色光または赤外光で露光し、次いで熱現像を施して得られる感度を S_B とした時、該感度 S_A に対する感度 S_B の比(S_B/S_A)が、0.2以下であることを特徴とする銀塩光熱写真ドライイメージング材料。

【0015】

2. 前記感光性ハロゲン化銀粒子が、粒子内部に電子トラップ能を有するドーパントを含有していることを特徴とする前記1項記載の銀塩光熱写真ドライイメージング材料。

【0016】

3. 前記感光性ハロゲン化銀粒子は、平均粒径が $0.04\mu\text{m}$ 以下、 $0.07\mu\text{m}$ 以上の感光性ハロゲン化銀粒子の比率が、銀量換算で全感光性ハロゲン化銀粒子の50質量%以下であることを特徴とする前記1または2項に記載の銀塩光熱写真ドライイメージング材料。

【0017】

4. 支持体上に、非感光性脂肪族カルボン酸銀塩粒子、感光性ハロゲン化銀粒子、銀イオン還元剤及びバインダーを含有する少なくとも1層の感光性層を有する銀塩光熱写真ドライイメージング材料において、前記一般式(1)で表される化合物を含有し、かつ該非感光性脂肪族カルボン酸銀塩粒子を形成する脂肪族カルボン酸の融点が、 70°C 以上、 90°C 以下であることを特徴とする銀塩光熱写真ドライイメージング材料。

【0018】

5. 前記非感光性脂肪族カルボン酸銀塩粒子を形成する脂肪族カルボン酸の融点が、70℃以上、90℃以下であることを特徴とする前記1～3項のいずれか1項に記載の銀塩光熱写真ドライイメージング材料。

【0019】

6. 前記1～5項のいずれか1項に記載の銀塩光熱写真ドライイメージング材料に画像を記録する画像記録方法において、露光を走査レーザ光が縦マルチであるレーザ光走査露光機により行うことを特徴とする画像記録方法。

【0020】

7. 前記1～5項のいずれか1項に記載の銀塩光熱写真ドライイメージング材料が、有機溶剤を40～4500ppm含有している状態で熱現像することを特徴とする画像形成方法。

【0021】

本発明者は、上記課題に鑑みて鋭意検討を行った結果、非感光性脂肪族カルボン酸銀塩粒子、感光性ハロゲン化銀粒子、銀イオン還元剤及びバインダーを含有する少なくとも1層の感光性層を有し、前記一般式(1)で表される化合物を含有する銀塩光熱写真ドライイメージング材料であって、白色光または赤外光で露光した後、熱現像を施して得られる感度を S_A とし、露光前に加熱処理を施した後、白色光または赤外光で露光し、次いで熱現像を施して得られる感度を S_B とした時、該感度 S_A に対する感度 S_B の比(S_B/S_A)が、0.2以下であること、または非感光性脂肪族カルボン酸銀塩粒子を形成する脂肪族カルボン酸の融点が、70℃以上、90℃以下であることのいずれかの方法をとることにより達成できることを見だし、本発明に至った次第である。

【0022】

以下、本発明の詳細について説明する。

本発明の銀塩光熱写真ドライイメージング材料(以下、単に感光材料ともいう)においては、色調調整剤として前記一般式(1)で表されるビスフェノール化合物を用いることが特徴の一つである。

【0023】

一般式(1)において、Zは-S-基または-C(R_{33})(R_{33}')-基を表

し、 R_{33} 、 R_{33}' は、各々水素原子または置換基を表す。 R_{33} 、 R_{33}' の表す置換基としては、例えば、アルキル基、(メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、シクロプロピル、ブチル、イソブチル、sec-ブチル、t-ブチル、シクロヘキシル、1-メチル-シクロヘキシル等の各基)、アルケニル基(ビニル、プロペニル、ブテニル、ペンテニル、イソヘキセニル、シクロヘキセニル、ブテニリデン、イソペンチリデン等の各基)、アルキニル基(エチニル、プロピニリデン等の各基)、アリール基(フェニル、ナフチル等の各基)、ヘテロ環基(フリル、チエニル、ピリジル、テトラヒドロフラニル等の各基)等の他、ハロゲン、ヒドロキシル、アルコキシ、アリールオキシ、アシルオキシ、スルホニルオキシ、ニトロ、アミノ、アシルアミノ、スルホニルアミノ、スルホニル、カルボキシ、アルコキシカルボニル、アリールオキシカルボニル、カルバモイル、スルファモイル、シアノ、スルホ等の各基が挙げられる。 R_{33} 、 R_{33}' として好ましくは水素原子またはアルキル基である。

【0024】

R_{31} 、 R_{32} 、 R_{31}' 、 R_{32}' は、各々置換基を表すが、置換基としては、一般式(1)の $R_2 \sim R_4$ の説明で挙げた置換基と同様な基が挙げられる。

【0025】

R_{31} 、 R_{32} 、 R_{31}' 、 R_{32}' として好ましくは、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、ヘテロ環基等であるが、アルキル基が更に好ましい。

【0026】

アルキル基上の置換基としては、上記 R_{33} 、 R_{33}' の説明で挙げた置換基と同様な基が挙げられる。

【0027】

R_{31} 、 R_{32} 、 R_{31}' 、 R_{32}' として更に好ましくは、t-ブチル、t-アミル、t-オクチル、1-メチル-シクロヘキシル等の3級アルキル基である。

【0028】

X_{31} 、 X_{31}' は、各々水素原子または置換基を表すが、置換基としては、上記 R_{33} 、 R_{33}' の説明で挙げた置換基と同様な基が挙げられる。

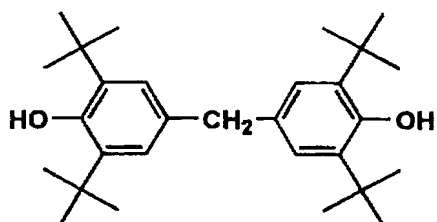
【0029】

以下に、一般式（1）で表されるビスフェノール化合物の具体例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

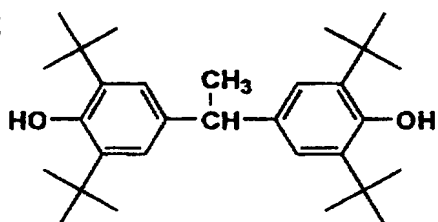
【0030】

【化2】

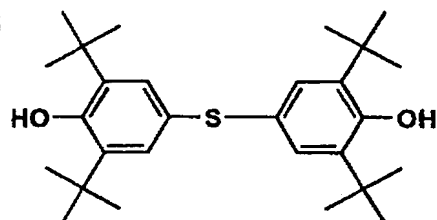
1-1



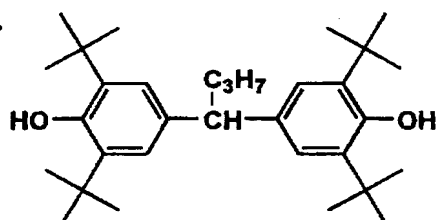
1-2



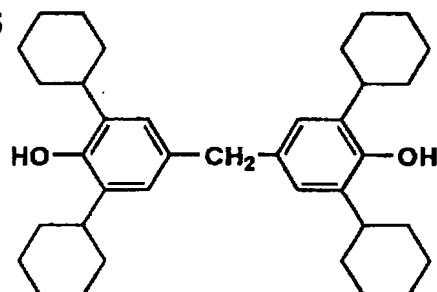
1-3



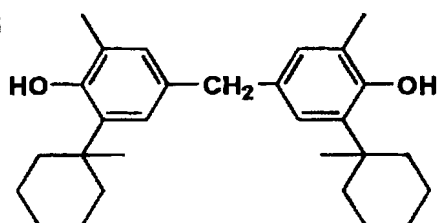
1-4



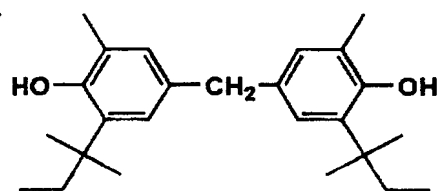
1-5



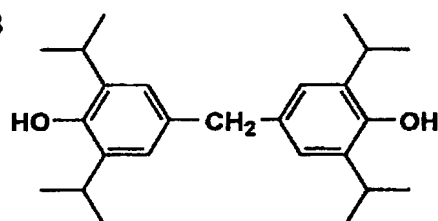
1-6



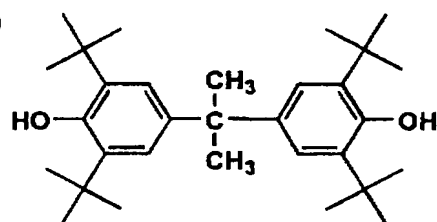
1-7



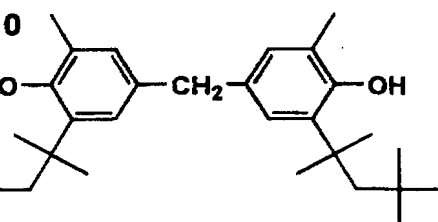
1-8



1-9



1-10



【0031】

一般式(1)で表される化合物の添加方法としては、水に分散したり、有機溶媒に溶解して感光層用塗布液や、その隣接層用塗布液に含有させて、これらの層に含有させることができる。有機溶媒は、メタノールやエタノール等のアルコール類やアセトンやメチルエチルケトン等のケトン類、トルエンやキシレン等の芳香族系を任意に選択することができる。

【0032】

一般式(1)で表される化合物の使用量は、銀1モル当たり $1 \times 10^{-2} \sim 10$ モルの範囲が適当であり、好ましくは $1 \times 10^{-2} \sim 1.5$ モルである。

【0033】

次いで、本発明の銀塩光熱写真ドライイメージング材料に用いられる感光性ハロゲン化銀粒子(以下、単にハロゲン化銀粒子ともいう)について説明する。なお、本発明における感光性ハロゲン化銀粒子とは、ハロゲン化銀結晶の固有の性質として本来的に光吸収することができ、または人為的に物理化学的な方法により可視光ないし赤外光を吸収することができ、かつ紫外光領域から赤外光領域の光波長範囲内のいずれかの領域の光を吸収したときに、ハロゲン化銀結晶内または結晶表面において、物理化学的変化が起こり得るように処理製造されたハロゲン化銀結晶粒子をいう。

【0034】

本発明に用いられるハロゲン化銀粒子自体は、P. Glafkides 著 *Chimie et Physique Photographique* (Paul Montel 社刊、1967年)、G. F. Duffin 著 *Photographic Emulsion Chemistry* (The Focal Press 刊、1966年)、V. L. Zelikman et al 著 *Making and Coating Photographic Emulsion* (The Focal Press 刊、1964年)等に記載された方法を用いてハロゲン化銀粒子乳剤として調製することができる。即ち、酸性法、中性法、アンモニア法等のいずれでもよく、また可溶性銀塩と可溶性ハロゲン塩を反応させる形成としては、片側混合法、同時混合法、それらの組合せ等のいずれを用い

てもよいが、上記方法の中でも形成条件をコントロールしつつハロゲン化銀粒子を調製する、いわゆるコントロールダブルジェット法が好ましい。ハロゲン組成としては特に制限はなく、塩化銀、塩臭化銀、塩沃臭化銀、臭化銀、沃臭化銀、沃化銀のいずれであってもよいが、臭化銀または沃臭化銀であることが特に好ましい。

【0035】

沃臭化銀の場合は、沃度含有量は $0.02 \sim 6 \text{ mol} \% / \text{Ag mol}$ の範囲であることが好ましい。沃度はハロゲン化銀粒子全体に分布するように含有させても、あるいはハロゲン化銀粒子の特定個所、例えば、粒子の中心部の沃度の濃度を高くし、表面近傍における濃度を低くまたは実質上ゼロとなるようなコア/シェル型構造としてもよい。

【0036】

粒子形成は、通常、ハロゲン化銀種粒子（核粒子）生成と粒子成長の2段階に分けられ、一度にこれらを連続的に行う方法でもよく、あるいは核（種粒子）形成と粒子成長を分離して行う方法でもよい。粒子形成条件としては、 $p\text{Ag}$ 、 $p\text{H}$ 等をコントロールして粒子形成を行うコントロールダブルジェット法が粒子形状やサイズのコントロールができる点で好ましい。例えば、核生成と粒子成長を分離して行う方法の場合には、先ず、可溶性銀塩と可溶性ハロゲン塩をゼラチン水溶液中で均一、急速に混合させて核生成（核生成工程）を行った後、コントロールされた $p\text{Ag}$ 、 $p\text{H}$ 等のもとで、可溶性銀塩と可溶性ハロゲン塩を供給しつつ、粒子成長させる粒子成長工程によりハロゲン化銀粒子を調製する。

【0037】

本発明に用いられるハロゲン化銀粒子は、画像形成後の白濁や色調（黄色味）を低く抑えるため、及び良好な画質を得るためにハロゲン化銀粒子の粒径は、総じて小さい方が好ましいが、本発明においては、 $0.04 \mu\text{m}$ 以下と $0.07 \mu\text{m}$ 以上の粒径を有するハロゲン化銀粒子の総和（銀量換算）が、全ハロゲン化銀粒子の銀量の50%以下であることが一つの特徴であり、好ましくは、平均粒径が $0.02 \mu\text{m}$ 未満の粒子を計測対象外としたときの値として、 $0.02 \mu\text{m}$ 以上、 $0.04 \mu\text{m}$ 以下と $0.07 \mu\text{m} \sim 0.20 \mu\text{m}$ のハロゲン化銀粒子の銀量

の総計が、全ハロゲン化銀粒子の銀量の 5 0 % 以下である。更に好ましくは、4 0 % 以下である。

【 0 0 3 8 】

用いるハロゲン化銀粒子分布を上記で規定する範囲とすることにより、主に画像保存性が改良される。即ち、粒径の大きいハロゲン化銀の比率が高いと、粒子の高い感光性に起因し、短時間或いは低輝度の蛍光灯を使用したシャーカステン上で焼きだし銀（プリントアウト銀）や銀画像が形成されやすくなるためと推測される。また、ハロゲン化銀粒子の粒径が小さいと、感光性は低い、例えば、長時間シャーカステン上に置かれ、一旦画像銀が形成され始めると、単位銀量当たりのハロゲン化銀数が多いために、画像銀点数が多くなり、光学濃度が相対的に高くなりやすいためと推測される。

【 0 0 3 9 】

更に、本発明の好ましいハロゲン化銀粒子の粒径範囲を補足すると、所望の特性曲線を形成するために好ましい場合は、本発明では $0.02 \mu\text{m}$ 以上、 $0.04 \mu\text{m}$ 以下と $0.07 \mu\text{m} \sim 0.20 \mu\text{m}$ のハロゲン化銀粒子を、実質的に含有しない場合も含まれる。

【 0 0 4 0 】

なお、ここでのいう粒径とは、ハロゲン化銀粒子が立方体或いは八面体のいわゆる正常晶である場合には、ハロゲン化銀粒子の稜の長さをいう。また、ハロゲン化銀粒子が平板状粒子である場合には、主表面の投影面積と同面積の円像に換算したときの直径をいう。

【 0 0 4 1 】

本発明において、ハロゲン化銀粒子は単分散であることが好ましい。ここでのいう単分散とは、下記式で求められる粒径の変動係数が 3 0 % 以下をいう。好ましくは 2 0 % 以下であり、更に好ましくは 1 5 % 以下である。

【 0 0 4 2 】

粒径の変動係数 = 粒径の標準偏差 / 粒径の平均値 $\times 100$ (%)

ハロゲン化銀粒子の形状としては立方体、八面体、14面体粒子、平板状粒子、球状粒子、棒状粒子、ジャガイモ状粒子などを挙げることができるが、これら

のなかで、特に、立方体、八面体、14面体、平板状ハロゲン化銀粒子が好ましい。

【0043】

平板状ハロゲン化銀粒子を用いる場合の平均アスペクト比は、好ましくは1.5以上、100以下、より好ましくは2以上、50以下がよい。これらは米国特許第5,264,337号、同第5,314,798号、同第5,320,958号等に記載されており、容易に目的の平板状粒子を得ることができる。更に、ハロゲン化銀粒子のコーナーが丸まった粒子も好ましく用いることができる。

【0044】

ハロゲン化銀粒子外表面の晶癖については、特に制限はないが、ハロゲン化銀粒子表面への増感色素の吸着反応において、晶癖（面）選択性を有する分光増感色素を使用する場合には、その選択性に適応する晶癖を相対的に高い割合で有するハロゲン化銀粒子を使用することが好ましい。例えば、ミラー指数〔100〕の結晶面に選択的に吸着する増感色素を使用する場合には、ハロゲン化銀粒子外表面において〔100〕面の占める割合が高いことが好ましく、この割合が50%以上、更には70%以上、特に80%以上であることが好ましい。なお、ミラー指数〔100〕面の比率は、増感色素の吸着における〔111〕面と〔100〕面との吸着依存性を利用したT. Tani, J. Imaging Sci., 29, 165 (1985年)により求めることができる。

【0045】

本発明に用いられるハロゲン化銀粒子は、粒子形成時に平均分子量が5万以下の低分子量ゼラチンを用いて調製することが好ましいが、特に、ハロゲン化銀粒子の核形成時に用いることが好ましい。低分子量ゼラチンは、平均分子量5万以下のものであり、好ましくは2000～40000、更には5000～25000である。ゼラチンの平均分子量はゲル濾過クロマトグラフィーで測定することができる。

【0046】

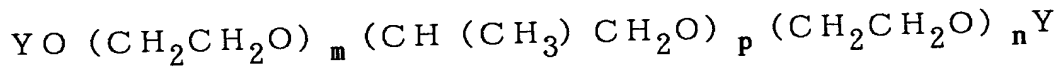
核形成時の分散媒の濃度は、5質量%以下が好ましく、0.05～3.0質量%の低濃度で行うのがより有効である。

【0047】

本発明に用いられるハロゲン化銀粒子は、粒子形成時に下記の一般式で示されるポリエチレンオキシド化合物を用いることができる。

【0048】

一般式



式中、Yは水素原子、 $-SO_3M$ 、または $-CO-B-COOM$ を表し、Mは水素原子、アルカリ金属原子、アンモニウム基または炭素原子数5以下のアルキル基にて置換されたアンモニウム基を、Bは有機2塩基性酸を形成する鎖状または環状の基を表す。m及びnは各々0～50をpは1～100を表す。

【0049】

上記一般式で表されるポリエチレンオキシド化合物は、感光材料を製造するに際し、ゼラチン水溶液を製造する工程、ゼラチン溶液に水溶性ハロゲン化物及び水溶性銀塩を添加する工程、ハロゲン化銀乳剤を支持体上に塗布する工程等、乳剤原料を攪拌したり、移動したりする場合の著しい発泡に対する消泡剤として好ましく用いられてきたものであり、消泡剤として用いる技術は、例えば、特開昭44-9497号に記載されており、上記一般式で表されるポリエチレンオキシド化合物も、核形成時の消泡剤としても機能する。

【0050】

上記一般式で表されるポリエチレンオキシド化合物は、銀に対して1質量%以下で用いるのが好ましく、より好ましくは0.01～0.1質量%で用いる。

【0051】

上記一般式で表されるポリエチレンオキシド化合物は、核形成時に存在していればよく、核形成前の分散媒中に予め加えておくのが好ましいが、核形成中に添加してもよいし、核形成時に使用する銀塩水溶液やハライド水溶液に添加して用いてもよい。好ましくはハライド水溶液若しくは両方の水溶液に0.01～2.0質量%で添加して用いることである。また、核形成工程の少なくとも50%に亘る時間で存在せしめるのが好ましく、更に好ましくは70%以上に亘る時間で存在せしめる。上記一般式で表されるポリエチレンオキシド化合物は、粉末で添

加しても、メタノール等の溶媒に溶かして添加してもよい。

【0052】

なお、核形成時の温度は5～60℃、好ましくは15～50℃であり、一定の温度であっても、昇温パターン（例えば、核形成開始時の温度が25℃で、核形成中徐々に温度を挙げ、核形成終了時の温度が40℃の様な場合）やその逆のパターンであっても前記温度範囲内で制御するのが好ましい。

【0053】

核形成に用いる銀塩水溶液及びハライド水溶液の濃度は、3.5モル/L以下が好ましく、更には0.01～2.5モル/Lの低濃度域で使用されるのが好ましい。核形成時の銀イオンの添加速度は、反応液1L当たり $1.5 \times 10^{-3} \sim 3.0 \times 10^{-1}$ モル/分が好ましく、更に好ましくは $3.0 \times 10^{-3} \sim 8.0 \times 10^{-2}$ モル/分である。

【0054】

核形成時のpHは1.7～10の範囲に設定できるが、アルカリ側のpHでは形成する核の粒径分布を広げるため、好ましくはpH2～6である。また、核形成時のpBrは0.05～3.0程度、好ましくは1.0～2.5、更には1.5～2.0がより好ましい。

【0055】

本発明に係る感光性ハロゲン化銀粒子は、熱現像前の露光では、現像反応の触媒として機能し得る潜像を該ハロゲン化銀粒子の表面に形成し、熱現像過程経過後の露光では該ハロゲン化銀粒子の表面より内部に多くの潜像を形成するようになるため、表面における潜像形成が抑制されるハロゲン化銀粒子であることが一つの特徴である。

【0056】

一般に、感光性ハロゲン化銀粒子が露光されると、ハロゲン化銀粒子自身、または、感光性ハロゲン化銀粒子表面上に吸着している分光増感色素が光励起されて、自由に移動できる電子を生じるが、この電子はハロゲン化銀粒子表面に存在する電子トラップ（感光中心）または当該粒子の内部にある電子トラップに競争的にトラップされる。従って、電子トラップとして有効な化学増感中心（化学増

感核)やドーパント等がハロゲン化銀粒子内部より表面に多くかつ適当数ある場合には表面に優先的に潜像が形成され、現像可能となる。逆に、電子トラップとして有効な化学増感中心(化学増感核)やドーパント等がハロゲン化銀粒子表面より内部に多くかつ適当数ある場合には内部に優先的に潜像が形成され、現像が困難となる。換言すると、前者の場合は、内部より表面の感度が高く、後者の場合は、内部より表面の感度が低いと言える。

【 0 0 5 7 】

本発明において、電子トラップ性ドーパントをハロゲン化銀粒子の内部に含有させることが好ましく、この構成とすることにより、感度及び画像保存性が改良される。

【 0 0 5 8 】

本発明において、感光性ハロゲン化銀粒子内部に適度なドーパントを含有させる方法としては、特に制限はないが、例えば、特開平 9 - 4 3 7 6 5 号、特開 2 0 0 1 - 4 2 4 7 1 号に記載されている方法を用いることができる。このようなドーパントは、コンベンショナルハロゲン化銀感光材料も含め、電子トラップ性やホールトラップ性を有していることが知られている。しかしながら、本発明で規定する銀塩光熱写真ドライイメージング材料を用いた露光及び熱現像形態における表面感度と内部感度との特性に関しては、いずれも言及はされていない。

【 0 0 5 9 】

ここで用いられる電子トラップ性ドーパントとは、ハロゲン化銀を構成する銀及びハロゲン以外の元素または化合物であって、当該ドーパント自身が自由電子をトラップ(捕獲)できる性質を有するまたは当該ドーパントがハロゲン化銀粒子内に含有されることで、電子トラップ性の格子欠陥等の部位が生じるものをいう。例えば、銀以外の金属イオンまたはその塩若しくは錯体、硫黄、セレン、テルルのようなカルコゲン(酸素族元素)またはカルコゲン、または窒素原子を含む無機化合物または有機化合物、希土類イオンまたはその錯体等が挙げられる。

【 0 0 6 0 】

金属イオンまたはその塩若しくは錯体としては、鉛イオン、ビスマスイオン、金イオン等または臭化鉛、硝酸鉛、炭酸鉛、硫酸鉛、硝酸ビスマス、塩化ビスマ

ス、三塩化ビスマス、炭酸ビスマス、ビスマス酸ナトリウム、塩化金酸、酢酸鉛、ステアリン酸鉛、酢酸ビスマス等を挙げることができる。

【0061】

硫黄、セレン、テルルのようなカルコゲンを含む化合物としては、写真業界において、一般にカルコゲン増感剤として知られているカルコゲン放出性の種々の化合物を使用することができる。また、カルコゲンまたは窒素を含有する有機物としては、ヘテロ環式化合物が好ましい。例えば、イミダゾール、ピラゾール、ピリジン、ピリミジン、ピラジン、ピリダジン、トリアゾール、トリアジン、インドール、インダゾール、プリン、チアジアゾール、オキサジアゾール、キノリン、フタラジン、ナフチリジン、キノキサリン、キナゾリン、シンノリン、プテリジン、アクリジン、フェナントロリン、フェナジン、テトラゾール、チアゾール、オキサゾール、ベンズイミダゾール、ベンズオキサゾール、ベンズチアゾール、インドレニン、テトラザインデンであり、好ましくはイミダゾール、ピリジン、ピリミジン、ピラジン、ピリダジン、トリアゾール、トリアジン、チアジアゾール、オキサジアゾール、キノリン、フタラジン、ナフチリジン、キノキサリン、キナゾリン、シンノリン、テトラゾール、チアゾール、オキサゾール、ベンズイミダゾール、ベンズオキサゾール、ベンズチアゾール、テトラザインデンである。

【0062】

なお、上記のヘテロ環式化合物は置換基を有していても良く、置換基として好ましくは、アルキル基、アルケニル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アシルオキシ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アシルオキシ基、アシルアミノ基、アルコキシカルボニルアミノ基、アリールオキシカルボニルアミノ基、スルホニルアミノ基、スルファモイル基、カルバモイル基、スルホニル基、ウレイド基、リン酸アミド基、ハロゲン原子、シアノ基、スルホ基、カルボキシル基、ニトロ基、ヘテロ環基であり、より好ましくはアルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アシル基、アシルアミノ基、アルコキシカルボニルアミノ基、アリールオキシカルボニルアミノ基、スルホニルアミノ基、スルファモイル基、カルバモイル基、ウレイ

ド基、リン酸アミド基、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、ヘテロ環基であり、更に好ましくはアルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アシル基、アシルアミノ基、スルホニルアミノ基、スルファモイル基、カルバモイル基、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、ヘテロ環基である。

【0063】

なお、本発明に用いられるハロゲン化銀粒子には、上記のドーパントのように電子トラップ性ドーパントとして機能するように、或いはホールトラップ性ドーパントとして機能するように元素周期律表の6族から11族に属する遷移金属のイオンを当該金属の酸化状態を配位子（リガンド）等により化学的に調製して含有させても良い。上記の遷移金属としては、W、Fe、Co、Ni、Cu、Ru、Rh、Pd、Re、Os、Ir、Ptが好ましい。

【0064】

本発明において、上記の各種ドーパントについては、1種類でも同種或いは異種の化合物若しくは錯体を2種以上併用してもよい。これらのドーパントはどのような化学的形態でもハロゲン化銀粒子内に導入してもよい。

【0065】

ドーパントの好ましい含有率は、銀1モルに対し $1 \times 10^{-9} \sim 1 \times 10^{-1}$ モルの範囲が好ましく、 $1 \times 10^{-8} \sim 1 \times 10^{-1}$ モルの範囲がより好ましい。さらに、 $1 \times 10^{-6} \sim 1 \times 10^{-2}$ モルが好ましい。

【0066】

但し、最適量はドーパントの種類、ハロゲン化銀粒子の粒径、形状等、その他環境条件等に依存するのでこれらの条件に応じてドーパント添加条件の最適化の検討をすることが好ましい。

【0067】

本発明においては、遷移金属錯体または錯体イオンとしては、下記一般式で表されるものが好ましい。

【0068】

一般式 $[ML_6]^m$

式中、Mは元素周期表の6～11族の元素から選ばれる遷移金属、Lは配位子

を表し、 m は0、1、2、3または4を表す。Lで表される配位子の具体例としては、ハロゲンイオン（例えば、弗素イオン、塩素イオン、臭素イオン、沃素イオン）、シアナイド、シアナート、チオシアナート、セレノシアナート、テルロシアナート、アジド及びアコの各配位子、ニトロシル、チオニトロシル等が挙げられ、好ましくはアコ、ニトロシル及びチオニトロシル等である。アコ配位子が存在する場合には、配位子の一つまたは二つを占めることが好ましい。Lは同一でもよく、また異なってもよい。

【0069】

これらの金属のイオンまたは錯体イオンを提供する化合物は、ハロゲン化銀粒子形成時に添加し、ハロゲン化銀粒子中に組み込まれることが好ましく、ハロゲン化銀粒子の調製、つまり核形成、成長、物理熟成、化学増感の前後のどの段階で添加してもよいが、特に、核形成、成長、物理熟成の段階で添加するのが好ましく、更には核形成、成長の段階で添加するのが好ましく、最も好ましくは核形成の段階で添加する。添加に際しては、数回に亘って分割して添加してもよく、ハロゲン化銀粒子中に均一に含有させることもできるし、例えば、特開昭63-29603号、特開平2-306236号、同3-167545号、同4-76534号、同6-110146号、同5-273683号等に記載されている様に粒子内に分布を持たせて含有させることもできる。

【0070】

これらの金属化合物は、水或いは適当な有機溶媒（例えば、アルコール類、エーテル類、グリコール類、ケトン類、エステル類、アミド類）に溶解して添加することができるが、例えば、金属化合物粉末の水溶液もしくは金属化合物とNaCl、KClとを一緒に溶解した水溶液を、粒子形成中の水溶性銀塩溶液または水溶性ハライド溶液中に添加しておく方法、或いは銀塩溶液とハライド溶液が同時に混合されるとき第3の水溶液として添加し、3液同時混合の方法でハロゲン化銀粒子を調製する方法、粒子形成中に必要量の金属化合物の水溶液を反応容器に投入する方法、或いはハロゲン化銀調製時に予め金属のイオンまたは錯体イオンをドーブしてある別のハロゲン化銀粒子を添加して溶解させる方法等がある。特に、金属化合物の粉末の水溶液もしくは金属化合物とNaCl、KClとを一

緒に溶解した水溶液を水溶性ハライド溶液に添加する方法が好ましい。粒子表面に添加する時には、粒子形成直後、物理熟成時途中もしくは終了時または化学熟成時に必要量の金属化合物の水溶液を反応容器に投入することもできる。

【 0 0 7 1 】

なお、非金属性ドーパントも上記の金属性ドーパントと同様の方法によってハロゲン化銀内部に導入することができる。

【 0 0 7 2 】

本発明に係るイメージング材料において、上記のドーパントが電子トラップ性を有するか否かについては、次のように、写真業界において従来一般的に用いられている方法で評価することができる。即ち、上記のドーパントまたはその分解物がハロゲン化銀粒子内にドーブされたハロゲン化銀粒子からなるハロゲン化銀乳剤を、マイクロ波光伝導測定法等による光伝導測定によりドーパントを含有していないハロゲン化銀粒子乳剤を基準として光伝導の減少度を測定することにより評価できる。または、当該ハロゲン化銀粒子の内部感度と表面感度の比較実験によってもできる。

【 0 0 7 3 】

本発明においては、銀塩光熱写真ドライイメージング材料に、白色光または赤外光で露光した後、熱現像を施して得られる感度を S_A とし、露光前に加熱処理を施した後、白色光または赤外光で露光し、次いで熱現像を施して得られる感度を S_B とした時、該感度 S_A に対する感度 S_B の比 (S_B/S_A) が、0.2 以下であることが特徴である。

【 0 0 7 4 】

以下、銀塩光熱写真ドライイメージング材料における上記特性を評価する具体的な方法について説明する。

【 0 0 7 5 】

本発明の銀塩光熱写真ドライイメージング材料を、露光前に $70 \sim 200^\circ\text{C}$ の温度で、 $5 \sim 60$ 秒間の加熱処理を行った後、タングステン光源を用いて 0.01 秒 ~ 30 分間の白色光または赤外光でウェッジを介して露光を行い、その後 $70 \sim 200^\circ\text{C}$ で熱現像を施して、得られた銀画像について濃度測定を行い、横軸

—露光量、縦軸—銀濃度からなる特性曲線を作成し、それに基づき感度を算出し、これを感度 S_B とする。上記感度 S_B の算出において、露光前の加熱処理を除いた以外は同様にして、感度 S_A を求める。

【 0 0 7 6 】

以上のようにして求めた感度 S_B 、 S_A の比 (S_B/S_A) が、0.2 以下であることが特徴であり、好ましくは 0.1 以下であり、更に好ましくは 0.01 ~ 0.05 である。

【 0 0 7 7 】

なお、本発明においては、感度 S_B 、 S_A の比 (S_B/S_A) は低いほど好ましく、特に上記で説明した本発明に係る電子トラップ性ドーパントを含有する感光性ハロゲン化銀乳剤を使用することにより、感度 S_B 、 S_A の比 (S_B/S_A) は著しく低くなり、本発明の効果をいかに発揮することができ好ましい。

【 0 0 7 8 】

本発明に係るハロゲン化銀粒子は、いかなる方法で感光性層に添加されてもよく、このときハロゲン化銀粒子は還元可能な銀源（脂肪族カルボン酸銀塩）に近接するように配置するのが好ましい。

【 0 0 7 9 】

本発明に係るハロゲン化銀は予め調製しておき、これを脂肪族カルボン酸銀塩粒子を調製するための溶液に添加することが、ハロゲン化銀調製工程と脂肪族カルボン酸銀塩粒子調製工程を分離して扱え、製造コントロール上も好ましいが、英国特許第 1, 4 4 7, 4 5 4 号に記載されている様に、脂肪族カルボン酸銀塩粒子を調製する際に、ハライドイオン等のハロゲン成分を脂肪族カルボン酸銀塩形成成分と共存させ、これに銀イオンを注入することで、脂肪族カルボン酸銀塩粒子の生成とほぼ同時に生成させることもできる。また、脂肪族カルボン酸銀塩にハロゲン含有化合物を作用させ、脂肪族カルボン酸銀塩のコンバージョンによりハロゲン化銀粒子を調製することも可能である。即ち、予め調製された脂肪族カルボン酸銀塩の溶液もしくは分散液、または脂肪族カルボン酸銀塩を含むシート材料にハロゲン化銀形成成分を作用させて、脂肪族カルボン酸銀塩の一部を感光性ハロゲン化銀に変換することもできる。

【0080】

ハロゲン化銀粒子形成成分としては、無機ハロゲン化合物、オニウムハライド類、ハロゲン化炭化水素類、N-ハロゲン化合物、その他の含ハロゲン化合物があり、その具体例には、米国特許第4,009,039号、同第3,457,075号、同第4,003,749号、英国特許第1,498,956号及び特開昭53-27027号、同53-25420号に詳説される金属ハロゲン化物、ハロゲン化アンモニウム等の無機ハロゲン化物、例えば、トリメチルフェニルアンモニウムブロマイド、セチルエチルジメチルアンモニウムブロマイド、トリメチルベンジルアンモニウムブロマイドの様なオニウムハライド類、例えば、ヨードフォルム、ブロモフォルム、四塩化炭素、2-ブロム-2-メチルプロパン等のハロゲン化炭化水素類、N-ブロム琥珀酸イミド、N-ブロムフタルイミド、N-ブロムアセトアミド等のN-ハロゲン化合物、その他、例えば、塩化トリフェニルメチル、臭化トリフェニルメチル、2-ブロム酢酸、2-ブロムエタノール、ジクロロベンゾフェノン等がある。この様に、ハロゲン化銀を有機酸銀とハロゲンイオンとの反応により有機酸銀塩中の銀の一部または全部をハロゲン化銀に変換することによって調製することもできる。また、別途調製したハロゲン化銀に脂肪族カルボン酸銀塩の一部をコンバージョンすることで製造したハロゲン化銀粒子を併用してもよい。

【0081】

これらのハロゲン化銀粒子は、別途調製したハロゲン化銀粒子、脂肪族カルボン酸銀塩のコンバージョンによるハロゲン化銀粒子とも、脂肪族カルボン酸銀塩1モルに対し0.001~0.7モル、好ましくは0.03~0.5モルで使用するのが好ましい。

【0082】

別途調製した感光性ハロゲン化銀粒子は、脱塩工程により不要な塩類等を、例えば、ヌードル法、フロキュレーション法、限外濾過法、電気透析法等の公知の脱塩法により脱塩することができるが、脱塩しないで用いることもできる。

【0083】

次いで、本発明に係る非感光性脂肪族カルボン酸銀塩について説明する。

本発明に係る非感光性脂肪族カルボン酸銀塩は、還元可能な銀源であり、炭素数 1 0 ~ 3 0、好ましくは 1 5 ~ 2 5 の長鎖脂肪族カルボン酸の銀塩が好ましい。好適な銀塩の例としては、以下のものが挙げられる。

【 0 0 8 4 】

例えば、没食子酸、蔞酸、ベヘン酸、ステアリン酸、アラキジン酸、パルミチン酸、ラウリン酸等の銀塩が挙げられ、好ましい銀塩としてはベヘン酸銀、アラキジン酸銀及びステアリン酸銀が挙げられる。

【 0 0 8 5 】

また、本発明においては、脂肪族カルボン酸銀塩が 2 種以上混合されていることは、現像性を上げ高濃度、高コントラストの銀画像を形成する上で好ましく、例えば、2 種以上の脂肪族カルボン酸混合物に銀イオン溶液を混合して調製することが好ましい。

【 0 0 8 6 】

一方、現像後の画像の保存性等の観点からは、脂肪族カルボン酸銀の原料である脂肪族カルボン酸の融点が 5 0 ℃ 以上、好ましくは 6 0 ℃ 以上である脂肪族カルボン酸の銀塩の含有比率が 6 0 % 以上、好ましくは、7 0 % 以上、更に好ましくは、8 0 % 以上であることが好ましい。この観点からは、具体的には、ベヘン酸銀の含有率が高いことが好ましい。

【 0 0 8 7 】

脂肪族カルボン酸銀塩化合物は、水溶性銀化合物と銀と錯形成する化合物を混合することにより得られるが、正混合法、逆混合法、同時混合法、特開平 9 - 1 2 7 6 4 3 号に記載されている様なコントロールダブルジェット法等が好ましく用いられる。例えば、有機酸にアルカリ金属塩（例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなど）を加えて有機酸アルカリ金属塩ソーブ（例えば、ベヘン酸ナトリウム、アラキジン酸ナトリウムなど）を作製した後に、コントロールダブルジェット法により、前記ソーブと硝酸銀などを混合して脂肪族カルボン酸銀塩の結晶を作製する。その際にハロゲン化銀粒子を混在させてもよい。

【 0 0 8 8 】

本発明に係る脂肪族カルボン酸銀塩は、欧州特許第 1, 1 6 8, 0 6 9 A 1 号

及び特開2002-23303号に開示されているようなコア/シェル構造を有する結晶粒子であってもよい。なお、コア/シェル構造にする場合には、コア部またはシェル部のいずれかの全部または一部を脂肪族カルボン酸銀以外の有機銀塩、例えば、フタル酸、ベンゾイミダゾールなどの有機化合物の銀塩を当該結晶粒子の構成成分として使用してもよい。

【0089】

本発明に係る脂肪族カルボン酸銀塩において、平均円相当径が $0.05\mu\text{m}$ 以上、 $0.8\mu\text{m}$ であることが好ましく、平均厚さが $0.005\mu\text{m}$ 以上、 $0.07\mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、特に好ましくは、平均円相当径が $0.2\mu\text{m}$ 以上、 $0.5\mu\text{m}$ であり平均厚さ $0.01\mu\text{m}$ 以上、 $0.05\mu\text{m}$ 以下である。

【0090】

平均円相当径が $0.05\mu\text{m}$ 以下では透明性には優れるが、画像保存性が悪く、また平均粒径が $0.8\mu\text{m}$ 以上では失透が激しい。平均厚さが $0.005\mu\text{m}$ 以下では、表面積が大きく現像時の銀イオン供給が急激に行われ、特に低濃度部では銀画像に使われずに、膜中に残存する銀イオンが多量に存在する結果、画像保存性が著しく劣化する。また、平均厚さが $0.07\mu\text{m}$ 以上では、表面積が小さくなり、画像安定性は向上するが、現像時の銀供給が遅く、特に高濃度部での現像銀形状の不均一を招き、結果最高濃度が低くなりやすい。

【0091】

平均円相当径を求めるには、分散後の脂肪族カルボン酸銀塩を希釈してカーボン支持膜付きグリッド上に分散し、透過型電子顕微鏡（例えば、日本電子製、2000FX型）、直接倍率5000倍にて撮影を行い、スキャナにてネガをデジタル画像として取り込み、適当な画像処理ソフトを用いて粒径（円相当径）を300個以上測定し、平均粒径を算出することができる。

【0092】

平均厚さを求めるには、通常のTEM（透過型電子顕微鏡）を用いた方法により算出することができる。

【0093】

その他、電子顕微鏡観察技法、及び試料作製技法の詳細については「日本電子

顕微鏡学会関東支部編／医学・生物学電子顕微鏡観察法」(丸善)、「日本電子顕微鏡学会関東支部編／電子顕微鏡生物試料作製法」(丸善)をそれぞれ参考にすることができる。

【0094】

適当な媒体に記録されたTEM画像は、画像1枚を少なくとも1024画素×1024画素、好ましくは2048画素×2048画素以上に分解し、コンピュータによる画像処理を行うことが好ましい。画像処理を行うためには、フィルムに記録されたアナログ画像はスキャナなどでデジタル画像に変換し、シェーディング補正、コントラスト・エッジ強調などを必要に応じ施すことが好ましい。その後、ヒストグラムを作成し、2値化処理によって脂肪族カルボン酸銀に相当する箇所を抽出する。

【0095】

上記抽出した脂肪族カルボン酸銀塩粒子の厚さを、300個以上適当なソフトでマニュアル測定し、平均値を求める。

【0096】

前記の形状を有する脂肪族カルボン酸銀塩粒子を得る方法としては、特に限定されないが、例えば、有機酸アルカリ金属塩ソーブ形成時の混合状態または前記ソーブに硝酸銀を添加する際の混合状態などを良好に保つことや、ソーブに対する有機酸の割合、ソーブと反応する硝酸銀の割合を最適に設定することなどが有効である。

【0097】

本発明において、平板状の脂肪族カルボン酸銀塩粒子(平均円相当径が0.05 μm 以上、0.8 μm 以下であり、且つ平均厚さが0.005 μm 以上、0.07 μm 以下の脂肪族カルボン酸銀塩粒子をいう)は、必要に応じバインダーや界面活性剤などと共に予備分散した後、メディア分散機または高圧ホモジナイザなどで分散粉碎することが好ましい。上記予備分散方法としては、例えば、アンカー型、プロペラ型等の一般的攪拌機や高速回転遠心放射型攪拌機(ディゾルバ)、高速回転剪断型攪拌機(ホモミキサ)を使用することができる。

【0098】

また、上記メディア分散機としては、例えば、ボールミル、遊星ボールミル、振動ボールミルなどの転動ミルや、媒体攪拌ミルであるビーズミル、アトライター、その他バスケットミルなどを用いることが可能であり、高圧ホモジナイザとしては壁、プラグなどに衝突するタイプ、液を複数に分けてから高速で液同士を衝突させるタイプ、細いオリフィスを通過させるタイプなど様々なタイプを用いることができる。

【0099】

メディア分散時に使用されるセラミックスビーズに用いられるセラミックスとしては、例えば、 Al_2O_3 、 $BaTiO_3$ 、 $SrTiO_3$ 、 MgO 、 ZrO 、 BeO 、 Cr_2O_3 、 SiO_2 、 $SiO_2-Al_2O_3$ 、 Cr_2O_3-MgO 、 $MgO-CaO$ 、 $MgO-C$ 、 $MgO-Al_2O_3$ （スピネル）、 SiC 、 TiO_2 、 K_2O 、 Na_2O 、 BaO 、 PbO 、 B_2O_3 、 $SrTiO_3$ （チタン酸ストロンチウム）、 $BeAl_2O_4$ 、 $Y_3Al_5O_{12}$ 、 $ZrO_2-Y_2O_3$ （立方晶ジルコニア）、 $3BeO-Al_2O_3-6SiO_2$ （合成エメラルド）、 C （合成ダイヤモンド）、 Si_2O-nH_2O 、チッカ珪素、イットリウム安定化ジルコニア、ジルコニア強化アルミナ等が好ましい。分散時におけるビーズや分散機との摩擦による不純物生成が少ない等の理由から、イットリウム安定化ジルコニア、ジルコニア強化アルミナ（これらジルコニアを含有するセラミックスを、以下ジルコニアと略す）が特に好ましく用いられる。

【0100】

本発明に係る平板状脂肪族カルボン酸銀塩粒子を分散する際に用いられる装置類において、脂肪族カルボン酸銀塩粒子が接触する部材の材質として、例えば、ジルコニア、アルミナ、窒化珪素、窒化ホウ素などのセラミックス類またはダイヤモンドを用いることが好ましく、中でもジルコニアを用いることが好ましい。上記分散を行う際、バインダー濃度は脂肪族カルボン酸銀質量の0.1～10%添加することが好ましく、予備分散から本分散を通して液温が45℃を上回らないことが好ましい。また、本分散の好ましい運転条件としては、例えば、高圧ホモジナイザを分散手段として用いる場合には、29～100MPa、運転回数は2回以上が運転条件として好ましい。また、メディア分散機を分散手段として用

いる場合には、周速が 6 ~ 1 3 m / 秒が好ましい条件として挙げられる。

【 0 1 0 1 】

本発明では、非感光性脂肪族カルボン酸銀塩粒子が、結晶成長抑制剤または分散剤として機能する化合物の存在下で形成されたものであることが好ましい。また、結晶成長抑制剤または分散剤として機能する化合物が、ヒドロキシル基またはカルボキシル基を有する有機化合物であることが好ましい。

【 0 1 0 2 】

本発明において、脂肪族カルボン酸銀粒子に対する結晶成長抑制剤ないし分散剤として機能する化合物とは、脂肪族カルボン酸銀粒子の製造工程において、当該化合物を共存させた条件下で脂肪族カルボン酸銀を製造したときに、共存させない条件下で製造したときより小粒径化や単分散化する機能、効果を有する化合物をいう。具体例として、炭素数が 1 0 以下の一価アルコール類、好ましくは第 2 級アルコール、第 3 級アルコール、エチレングリコール、プロピレングリコールなどのグリコール類、ポリエチレングリコールなどポリエーテル類、グリセリンが挙げられる。好ましい添加量としては、脂肪族カルボン酸銀に対して 1 0 ~ 2 0 0 質量%である。

【 0 1 0 3 】

一方で、イソヘプタン酸、イソデカン酸、イソトリデカン酸、イソミリスチン酸、イソパルミチン酸、イソステアリン酸、イソアラキジン酸、イソベヘン酸、イソヘキサコ酸など、それぞれ異性体を含む分岐脂肪族カルボン酸も好ましい。この場合、好ましい側鎖として、炭素数 4 以下のアルキル基またはアルケニル基が挙げられる。また、パルミトレイン酸、オレイン酸、リノール酸、リノレン酸、モロクチン酸、エイコセン酸、アラキドン酸、エイコサペンタエン酸、エルカ酸、ドコサペンタエン酸、ドコサヘキサエン酸、セラコレン酸などの脂肪族不飽和カルボン酸が挙げられる。好ましい添加量は、脂肪族カルボン酸銀の 0 . 5 ~ 1 0 m o l % である。

【 0 1 0 4 】

グルコシド、ガラクトシド、フルクトシドなどの配糖体類、トレハロース、スクロースなどトレハロース型二糖類、グリコーゲン、デキストリン、デキストラ

ン、アルギン酸など多糖類、メチルセロソルブ、エチルセロソルブなどのセロソルブ類、ソルビタン、ソルビット、酢酸エチル、酢酸メチル、ジメチルホルムアミドなど水溶性有機溶媒、ポリビニルアルコール、ポリアクリル酸、アクリル酸共重合体、マレイン酸共重合体、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロース、ポリビニルピロリドン、ゼラチンなどの水溶性ポリマー類も好ましい化合物として挙げられる。好ましい添加量としては脂肪族カルボン酸銀に対して0.1～20質量%である。

【0105】

炭素数が10以下のアルコール、好ましくは、第二級アルコール、第三級アルコールは、粒子製造工程での脂肪族カルボン酸ナトリウムの溶解度を上げることにより減粘し、攪拌効率を上げることで単分散で、かつ小粒径化する。分岐脂肪族カルボン酸及び脂肪族不飽和カルボン酸は、脂肪族カルボン酸銀が結晶化する際にメイン成分である直鎖脂肪族カルボン酸銀よりも立体障害性が高く、結晶格子の乱れが大きくなるため大きな結晶は生成せず、結果的に小粒径化する。

【0106】

前述のように、従来のハロゲン化銀写真感光材料と比較して、銀塩光熱写真ドライイメージング材料の構成上の最大の相違点は、後者の材料中には、現像処理の前後を問わず、カブリやプリントアウト銀（焼出し銀）の発生の原因となり得る感光性ハロゲン化銀、有機銀塩及び還元剤が多量含有されていることである。このため、銀塩光熱写真ドライイメージング材料には、現像前ばかりでなく現像後の保存安定性を維持するために、高度のカブリ防止及び画像安定化技術が必須であるが、従来はカブリ核の成長及び現像を抑制する芳香族性複素環化合物の他に、カブリ核を酸化消滅する機能を有する酢酸水銀のような水銀化合物が、非常に有効な保存安定化剤として使用されていたが、この水銀化合物の使用は安全性、環境保全性の点で問題であった。

【0107】

以下、本発明の銀塩光熱写真ドライイメージング材料に用いられるカブリ防止及び画像安定化剤について説明する。

【0108】

本発明の銀塩光熱写真ドライイメージング材料においては、還元剤としては、後述するような、主にビスフェノール類を還元剤として用いることが好ましいが、これらの還元剤から水素を引き抜くことができる活性種を発生することにより、還元剤を不活性化できる化合物が含有されていることが好ましい。好適には無色の光酸化性物質として、露光時にフリーラジカルを反応活性種として生成可能な化合物が好ましい。

【0109】

従って、これらの機能を有する化合物であればいかなる化合物でもよいが、複数の原子からなる有機フリーラジカルが好ましい。かかる機能を有し、かつ銀塩光熱写真ドライイメージング材料に格別の弊害を生じることのない化合物であれば、いかなる構造をもった化合物でもよい。

【0110】

また、これらのフリーラジカルを発生する化合物としては、発生するフリーラジカルに、還元剤と反応し不活性化するに十分な時間接触できる位の安定性をもたせるために炭素環式、または複素環式の芳香族基を有するものが好ましい。

【0111】

これらの化合物の代表的なものとして、以下に示すビイミダゾリル化合物、ヨードニウム化合物を挙げることができる。これらの好ましい具体例は、例えば、特開2000-321711号に記載されている化合物例を挙げることができる。これらの化合物の添加量は、 $10^{-3} \sim 10^{-1}$ モル/ m^2 、好ましくは $5 \times 10^{-3} \sim 5 \times 10^{-2}$ モル/ m^2 である。なお、当該化合物は、本発明の感光材料において、いかなる構成層中にも含有させることができるが、還元剤の近傍に含有させることが好ましい。

【0112】

また、還元剤を不活性化し、還元剤が脂肪族カルボン酸銀塩を銀に還元できないようにする化合物として、反応活性種がハロゲン原子でないものが好ましいが、ハロゲン原子を活性種として放出する化合物も、ハロゲン原子でない活性種を放出する化合物と併用することにより、使用することができる。ハロゲン原子を活性種として放出できる化合物も多くのもが知られており、併用により良好な

効果が得られる。

【0113】

また、上記の化合物の他に、本発明の銀塩光熱写真ドライイメージング材料中には、従来カブリ防止剤として知られている化合物が含まれてもよいが、上記の化合物と同様な反応活性種を生成することができる化合物であっても、カブリ防止機構が異なる化合物であってもよい。例えば、米国特許第3,589,903号、同第4,546,075号、同第4,452,885号、特開昭59-57234号、米国特許第3,874,946号、同第4,756,999号、特開平9-288328号、同9-90550号に記載されている化合物が挙げられる。更に、その他のカブリ防止剤としては、米国特許第5,028,523号及び欧州特許第600,587号、同第605,981号、同第631,176号に開示されている化合物が挙げられる。

【0114】

本発明においては、カブリ防止剤及び保存安定化剤として、上記の化合物の他に、銀イオンとキレート環を形成し得る化合物、例えば、フタル酸類のように隣接位に2つのカルボキシル基を有し、銀イオンとキレート環を形成し得る化合物も好ましく用いることができる。

【0115】

本発明においては、銀イオン還元剤の少なくとも一種が、ビスフェノール誘導体であることが好ましく、単独または他の異なる化学構造を有する還元剤と併せて用いることができる。本発明に係る銀塩光熱写真イメージング材料において、銀塩光熱写真ドライイメージング材料の保存におけるカブリ発生等による性能劣化及び熱現像後の銀画像の保存における色調劣化等を、予想外に抑制することができる。

【0116】

以下、本発明で用いることのできる還元剤について説明する。

本発明の銀塩光熱写真ドライイメージング材料に内蔵させる好適な還元剤の例は、米国特許第3,770,448号、同第3,773,512号、同第3,593,863号、及びResearch Disclosure（以後、RDと

略す場合がある) No. 17029 及び同 No. 29963 に記載されており、公知の還元剤の中から適宜選択して使用することができるが、有機銀塩に脂肪族カルボン酸銀塩を使用する場合には、2 個以上のフェノール基がアルキレン基または硫黄によって連結されたポリフェノール類、特にフェノール基のヒドロキシ置換位置に隣接した位置の少なくとも一つにアルキル基(例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、*t*-ブチル基、シクロヘキシル基等)またはアシル基(例えば、アセチル基、プロピオニル基等)が置換したフェノール基の2 個以上がアルキレン基または硫黄によって連結されたビスフェノール類を用いることができる。

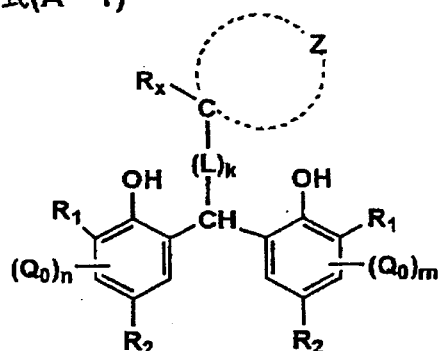
【0117】

本発明で特に好ましく用いることができる還元剤は、下記一般式(A-1)で表される還元剤である。

【0118】

【化3】

一般式(A-1)



【0119】

上記一般式(A-1)において、Zは炭素原子とともに3~10員環を構成するのに必要な原子群を表し、該3~10員環は非芳香族環であることが好ましく、該環としては、3員環としては、例えば、シクロプロピル、アジリジル、オキシラニル、4員環としては、例えば、シクロブチル、シクロブテニル、オキセタニル、アゼチジニル、5員環としては、例えば、シクロペンチル、シクロペンテニル、シクロペンタジエニル、テトラヒドロフランニル、ピロリジニル、テトラ

ヒドロチエニル、6員環としては、例えば、シクロヘキシル、シクロヘキセニル、シクロヘキサジエニル、テトラヒドロピラニル、ピラニル、ピペリジニル、ジオキサニル、テトラヒドロチオピラニル、ノルカラニル、ノルピナニル、ノルボルニル、7員環としては、例えば、シクロヘプチル、シクロヘプチニル、シクロヘプタジエニル、8員環としては、例えば、シクロオクタニル、シクロオクテニル、シクロオクタジエニル、シクロオクタトリエニル、9員環としては、例えば、シクロノナニル、シクロノネニル、シクロノナジエニル、シクロノナトリエニル、10員環としては、例えば、シクロデカニル、シクロデケニル、シクロデカジエニル、シクロデカトリエニル等の各基が挙げられる。

【0120】

好ましくは3～6員環であり、より好ましくは5～6員環であり、最も好ましくは6員環であり、その中でもヘテロ原子を含まない炭化水素環が好ましい。該環はスピロ原子を通じて他の環とスピロ結合を形成してもよいし、芳香族環を含む他の環と縮環してよい。また、環上には任意の置換基を有することができる。前記環は、 $-C=C-$ や $-C\equiv C-$ を含むアルケニル構造やアルキニル構造を含む炭化水素環であることが、特に好ましい。

【0121】

また、置換基として具体的には、ハロゲン原子（例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子等）、アルキル基（例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、i s o -ペンチル基、2-エチルーヘキシル基、オクチル基、デシル基等）、シクロアルキル基（例えば、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基等）、アルケニル基（例えば、エテニルー2-プロペニル基、3-ブテニル基、1-メチルー3-プロペニル基、3-ペンテニル基、1-メチルー3-ブテニル基等）、シクロアルケニル基（例えば、1-シクロアルケニル基、2-シクロアルケニル基等）、アルキニル基（例えば、エチニル基、1-プロピニル基等）、アルコキシ基（例えば、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基等）、アルキルカルボニルオキシ基（例えば、アセチルオキシ基等）、アルキルチオ基（例えば、メチルチオ基、トリフルオロメチルチオ基等）、カルボキシ基、アルキルカルボニルアミノ基（例えば、アセチルアミノ基等）、ウレイド基（例えば

、メチルアミノカルボニルアミノ基等)、アルキルスルホニルアミノ基(例えば、メタンスルホニルアミノ基等)、アルキルスルホニル基(例えば、メタンスルホニル基、トリフルオロメタンスルホニル基等)、カルバモイル基(例えば、カルバモイル基、N, N-ジメチルカルバモイル基、N-モルホリノカルボニル基等)、スルファモイル基(スルファモイル基、N, N-ジメチルスルファモイル基、モルフォリノスルファモイル基等)、トリフルオロメチル基、ヒドロキシル基、ニトロ基、シアノ基、アルキルスルホンアミド基(例えば、メタンスルホンアミド基、ブタンスルホンアミド基等)、アルキルアミノ基(例えばアミノ基、N, N-ジメチルアミノ基、N, N-ジエチルアミノ基等)、スルホ基、ホスフォノ基、サルファイト基、スルフィノ基、アルキルスルホニルアミノカルボニル基(例えば、メタンスルホニルアミノカルボニル基、エタンスルホニルアミノカルボニル基等)、アルキルカルボニルアミノスルホニル基(例えば、アセトアミドスルホニル基、メトキシアセトアミドスルホニル基等)、アルキニルアミノカルボニル基(例えば、アセトアミドカルボニル基、メトキシアセトアミドカルボニル基等)、アルキルスルフィニルアミノカルボニル基(例えば、メタンスルフィニルアミノカルボニル基、エタンスルフィニルアミノカルボニル基等)等が挙げられる。また、置換基が二つ以上ある場合は、同じでも異なってもよい。特に好ましい置換基は、アルキル基である。

【 0 1 2 2 】

R_1 、 R_2 はそれぞれベンゼン環上に置換可能な基を表すが、例えば、水素原子、アルキル基、アリール基、または複素環基等が挙げられる。アルキル基としては、炭素数1~10のアルキル基であることが好ましく、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、*t*-ブチル基、ペンチル基、*i*s o-ペンチル基、2-エチルーヘキシル基、オクチル基、デシル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、1-メチルシクロヘキシル基、エテニルー2-プロペニル基、3-ブテニル基、1-メチルー3-プロペニル基、3-ペンテニル基、1-メチルー3-ブテニル基、1-シクロアルケニル基、2-シクロアルケニル基、エチニル基、1-プロピニル基等が挙げられる。より好ましくは、メチル基、エチル基、イソプロピル基、*t*-ブチル基、シクロヘキシル基、1-メ

チルシクロヘキシル基等が挙げられる。好ましくはメチル基、*t*-ブチル基、1-メチルシクロヘキシル基であり、もっとも好ましくはメチル基である。アリール基として具体的にはフェニル基、ナフチル基、アントラニル基等が挙げられる。複素環基として具体的にはピリジン基、キノリン基、イソキノリン基、イミダゾール基、ピラゾール基、トリアゾール基、オキサゾール基、チアゾール基、オキサジアゾール基、チアジアゾール基、テトラゾール基等の芳香族ヘテロ環基やピペリジノ基、モルホリノ基、テトラヒドロフリル基、テトラヒドロチエニル基、テトラヒドロピラニル基等の非芳香族ヘテロ環基が挙げられる。これらの基は更に置換基を有していてもよく、該置換基としては前述の環上の置換基をあげることができる。複数の R_1 、 R_2 は同じでも異なってもよいが、最も好ましくはいずれもがメチル基の場合である。

【0123】

R_X は水素原子、またはアルキル基を表すが、アルキル基としては炭素数1～10のアルキル基であることが好ましく、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、*t*-ブチル基、ペンチル基、*iso*-ペンチル基、2-エチルヘキシル基、オクチル基、デシル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、1-メチルシクロヘキシル基、エテニル-2-プロペニル基、3-ブテニル基、1-メチル-3-プロペニル基、3-ペンテニル基、1-メチル-3-ブテニル基、1-シクロアルケニル基、2-シクロアルケニル基、エチニル基、1-プロピニル基等が挙げられる。より好ましくはメチル基、エチル基、イソプロピル基等が挙げられる。好ましくは R_X は水素原子である。

【0124】

Q_0 はベンゼン環上に置換可能な基を表すが、具体的には炭素数1～25のアルキル基（例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、*tert*-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基等）、ハロゲン化アルキル基（例えば、トリフルオロメチル基、パーフルオロオクチル基等）、シクロアルキル基（例えば、シクロヘキシル基、シクロペンチル基等）、アルキニル基（例えば、プロパルギル基等）、グリシジル基、アクリレート基、メタクリレート基、アリール基（例えば、フェニル基等）、複素環基（例えば、ピリジル基

、チアゾリル基、オキサゾリル基、イミダゾリル基、フリル基、ピロリル基、ピラジニル基、ピリミジニル基、ピリダジニル基、セレナゾリル基、スリホラニル基、ピペリジニル基、ピラゾリル基、テトラゾリル基等)、ハロゲン原子(例えば、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、フッ素原子等)、アルコキシ基(例えば、メトキシ基、エトキシ基、プロピルオキシ基、ペンチルオキシ基、シクロペンチルオキシ基、ヘキシルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基等)、アリールオキシ基(例えば、フェノキシ基等)、アルコキシカルボニル基(例えば、メチルオキシカルボニル基、エチルオキシカルボニル基、ブチルオキシカルボニル基等)、アリールオキシカルボニル基(例えば、フェニルオキシカルボニル基等)、スルホンアミド基(例えば、メタンスルホンアミド基、エタンスルホンアミド基、ブタンスルホンアミド基、ヘキサンスルホンアミド基、シクロヘキサンスルホンアミド基、ベンゼンスルホンアミド基等)、スルファモイル基(例えば、アミノスルホニル基、メチルアミノスルホニル基、ジメチルアミノスルホニル基、ブチルアミノスルホニル基、ヘキシルアミノスルホニル基、シクロヘキシルアミノスルホニル基、フェニルアミノスルホニル基、2-ピリジルアミノスルホニル基等)、ウレタン基(例えば、メチルウレイド基、エチルウレイド基、ペンチルウレイド基、シクロヘキシルウレイド基、フェニルウレイド基、2-ピリジルウレイド基等)、アシル基(例えば、アセチル基、プロピオニル基、ブタノイル基、ヘキサノイル基、シクロヘキサノイル基、ベンゾイル基、ピリジノイル基等)、カルバモイル基(例えば、アミノカルボニル基、メチルアミノカルボニル基、ジメチルアミノカルボニル基、プロピルアミノカルボニル基、ペンチルアミノカルボニル基、シクロヘキシルアミノカルボニル基、フェニルアミノカルボニル基、2-ピリジルアミノカルボニル基等)、アミド基(例えば、アセトアミド基、プロピオンアミド基、ブタンアミド基、ヘキサナアミド基、ペンザアミド基等)、スルホニル基(例えば、メチルスルホニル基、エチルスルホニル基、ブチルスルホニル基、シクロヘキシルスルホニル基、フェニルスルホニル基、2-ピリジルスルホニル基等)、アミノ基(例えば、アミノ基、エチルアミノ基、ジメチルアミノ基、ブチルアミノ基、シクロペンチルアミノ基、アニリノ基、2-ピリジルアミノ基等)、シアノ基、ニトロ基、スルホ基、カルボキシ基、ヒドロキシ基

、オキザモイル基等を挙げることができる。またこれらの基は更にこれらの基で置換されていてもよい。n及びmは0～2の整数を表すが、最も好ましくはn、mともに0の場合である。

【0125】

Lは2価の連結基を表すが、好ましくはメチレン、エチレン、プロピレン等のアルキレン基であり、炭素数は1～20が好ましく、1～5がより好ましい。kは0～1の整数を表すが最も好ましくはk=0の場合である。

【0126】

本発明の光熱写真ドライイメージング材料に使用される還元剤の量は、有機銀塩や還元剤の種類、その他の添加剤によって変化するが、一般的には有機銀塩1モル当たり0.05～10モル、好ましくは0.1～3モルが好ましい。また、この量の範囲内において、上述した還元剤は2種以上併用されてもよい。本発明においては、前記還元剤を塗布直前に感光性ハロゲン化銀及び有機銀塩粒子及び溶媒からなる感光乳剤溶液に添加混合して塗布した方が、停滞時間による写真性能変動が小さく好ましい場合がある。

【0127】

次いで、上記説明した項目を除く銀塩光熱写真ドライイメージング材料の各構成要素とそれを用いる画像記録方法及び画像形成方法について説明する。

【0128】

本発明に係る感光性ハロゲン化銀には、化学増感を施すことができる。例えば、特開2001-249426号及び特開2001-249428号に記載されている方法等により、硫黄、セレン、テルル等のカルコゲンを放出する化合物や金イオンなどの貴金属イオンを放出する貴金属化合物の利用により、化学増感中心（化学増感核）を形成付与できる。特に、カルコゲン原子を含有する有機増感剤により化学増感されているのが好ましい。

【0129】

これらのカルコゲン原子を含有する有機増感剤は、ハロゲン化銀へ吸着可能な基と不安定カルコゲン原子部位を有する化合物であることが好ましい。

【0130】

これらの有機増感剤としては、特開昭60-150046号、特開平4-109240号、同11-218874号、米国特許第6,423,481号等に開示されている種々の構造を有する有機増感剤を用いることができるが、それらのうち、カルコゲン原子が炭素原子またはリン原子と二重結合で結ばれている構造を有する化合物の少なくとも1種であることが好ましい。

【0131】

有機増感剤としてのカルコゲン化合物の使用量は、使用するカルコゲン化合物の種類、ハロゲン化銀粒子、化学増感を施す際の反応環境などにより変わるが、ハロゲン化銀1モル当たり、 $1 \times 10^{-8} \sim 1 \times 10^{-2}$ モルが好ましく、より好ましくは $1 \times 10^{-7} \sim 1 \times 10^{-3}$ モルを用いる。

【0132】

また、上記の増感方法の他に、還元増感法等も用いることができ、還元増感法で用いることのできる具体的な化合物として、例えば、アスコルビン酸、2酸化チオ尿素、塩化第1スズ、ヒドラジン誘導体、ボラン化合物、シラン化合物、ポリアミン化合物等を用いることができる。また、乳剤のpHを7以上またはpAgを8.3以下に保持して熟成することにより還元増感を施すこと下ができる。

【0133】

本発明において、化学増感を施されるハロゲン化銀粒子は、有機銀塩の存在下で形成されたものでも、有機銀塩の存在しない条件下で形成されたものでも、また、両者が混合されたものでもよい。

【0134】

本発明においては、感光性ハロゲン化銀粒子の表面に化学増感が施されており、かつ熱現像過程経過後に該化学増感効果が実質的に消失することが好ましい。ここで、化学増感効果が実質的に消失するとは、前記の化学増感技術によって得た感光材料の感度が、熱現像過程経過後に化学増感を施していない場合の感度の1.1倍以下に減少することを言う。

【0135】

本発明における感光性ハロゲン化銀には、分光増感色素を吸着させ分光増感を施すことが好ましい。分光増感色素としては、例えば、シアニン色素、メロシア

ニン色素、コンプレックスシアニン色素、コンプレックスメロシアニン色素、ホロポーラーシアニン色素、スチリル色素、ヘミシアニン色素、オキシノール色素、ヘミオキシノール色素等を用いることができる。例えば、特開昭63-159841号、同60-140335号、同63-231437号、同63-259651号、同63-304242号、同63-15245号、米国特許第4,639,414号、同第4,740,455号、同第4,741,966号、同第4,751,175号、同第4,835,096号に記載された増感色素が使用できる。

【0136】

本発明に使用される有用な増感色素は、例えば、RDN o. 17643 IV-A 項(1978年12月 p. 23)、RDN o. 18431 X 項(1978年8月 p. 437)に記載もしくは引用された文献に記載されている。特に、各種レーザーイメージャーやスキャナーの光源の分光特性に適した分光感度を有する増感色素を用いるのが好ましく、例えば、特開平9-34078号、同9-54409号、同9-80679号に記載の化合物が好ましく用いられる。

【0137】

これらの赤外増感色素の添加時期は、ハロゲン化銀調製後の任意の時期でよく、例えば、溶剤に添加して、或いは微粒子状に分散した、いわゆる固体分散状態でハロゲン化銀粒子或いはハロゲン化銀粒子/脂肪族カルボン酸銀塩粒子を含有する感光性乳剤に添加できる。また、前記のハロゲン化銀粒子に対し吸着性を有するヘテロ原子含有化合物と同様に、化学増感に先立ってハロゲン化銀粒子に添加し吸着させた後、化学増感を施すこともでき、これにより化学増感中心核の分散化を防ぐことができ高感度、低カブリを達成できる。

【0138】

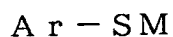
本発明において、上記の分光増感色素は単独に用いてもよいが、それらの組合せを用いてもよく、増感色素の組合せは、特に、強色増感の目的でしばしば用いられる。すなわち、本発明の銀塩光熱写真ドライイメージング材料に用いられる感光性ハロゲン化銀、脂肪族カルボン酸銀塩を含有する乳剤は、増感色素とともに、それ自身分光増感作用をもたない色素あるいは可視光を実質的に吸収しない

物質であって、強色増感効果を発現する物質を乳剤中に含ませ、これによりハロゲン化銀粒子が強色増感されていてもよい。

【 0 1 3 9 】

有用な増感色素、強色増感を示す色素の組合せ及び強色増感を示す物質は、R D 1 7 6 4 3 (1 9 7 8 年 1 2 月 発行) 第 2 3 頁 IV の J 項、あるいは特公平 9 - 2 5 5 0 0 号、特公昭 4 3 - 4 9 3 3 号、特開昭 5 9 - 1 9 0 3 2 号、同 5 9 - 1 9 2 2 4 2 号、特開平 5 - 3 4 1 4 3 2 号等に記載されているが、強色増感剤としては、下記で表される複素芳香族メルカプト化合物がまたはメルカプト誘導体化合物が好ましい。

【 0 1 4 0 】

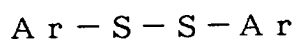


式中、M は水素原子またはアルカリ金属原子であり、Ar は 1 個以上の窒素、硫黄、酸素、セレンウム、またはテルリウム原子を有する芳香環または縮合芳香環である。好ましくは、複素芳香環はベンズイミダゾール、ナフトイミダゾール、ベンズチアゾール、ナフトチアゾール、ベンズオキサゾール、ナフトオキサゾール、ベンズセレナゾール、ベンズテルラゾール、イミダゾール、オキサゾール、ピラゾール、トリアゾール、トリアジン、ピリミジン、ピリダジン、ピラジン、ピリジン、プリン、キノリン、またはキナゾリンである。しかしながら、他の複素芳香環も含まれる。

【 0 1 4 1 】

なお、脂肪族カルボン酸銀塩またはハロゲン化銀粒子乳剤の分散物中に含有させたときに実質的に上記のメルカプト化合物を生成するメルカプト誘導体化合物も含まれる。特に下記で表されるメルカプト誘導体化合物が、好ましい例として挙げられる。

【 0 1 4 2 】



式中の Ar は、上記で表されたメルカプト化合物の場合と同義である。

【 0 1 4 3 】

上記の複素芳香環は、例えば、ハロゲン原子 (例えば、塩素、臭素、ヨウ素)

、ヒドロキシル基、アミノ基、カルボキシル基、アルキル基（例えば、1個以上の炭素原子、好ましくは、1～4個の炭素原子を有するもの）及びアルコキシ基（例えば、1個以上の炭素原子、好ましくは、1～4個の炭素原子を有するもの）からなる群から選ばれる置換基を有しうる。

【0144】

上記の強色増感剤の他に、特願2000-70296号に開示されている一般式〔1〕で表される化合物とヘテロ原子を含有する大環状化合物を強色増感剤として使用できる。

【0145】

本発明に係る強色増感剤は、有機銀塩及びハロゲン化銀粒子を含む感光性層中に銀1モル当たり0.001～1.0モルで用いるのが好ましい。特に好ましくは、銀1モル当たり0.01～0.5モルの量が好ましい。

【0146】

本発明においては、感光性ハロゲン化銀粒子の表面に分光増感色素を吸着せしめ分光増感が施されており、かつ熱現像過程経過後に該分光増感効果が実質的に消失することが好ましい。ここで、分光増感効果が実質的に消失するとは、増感色素、強色増感剤等によって得た当該イメージング材料の感度が熱現像過程経過後に分光増感を施していない場合の感度の1.1倍以下に減少することを言う。

【0147】

本発明では、感光性層または非感光性層が、省銀化剤を含有することができる。

【0148】

本発明において使用される省銀化剤とは、一定の銀画像濃度を得るために必要な銀量を低減化し得る化合物をいう。この低減化する機能の作用機構は種々考えられるが、現像銀の被覆力を向上させる機能を有する化合物が好ましい。ここで、現像銀の被覆力とは、銀の単位量当たりの光学濃度をいう。この省銀化剤は感光性層または非感光性層、更にはそのいずれにも存在せしめることができる。

【0149】

上記省銀化剤の添加量は、脂肪族カルボン酸銀塩1モルに対し $1 \times 10^{-5} \sim 1$

モル、好ましくは $1 \times 10^{-4} \sim 5 \times 10^{-1}$ モルの範囲である。

【0150】

本発明では、省銀化剤の一種として、シラン化合物も好ましく使用することができる。本発明において、省銀化剤として用いるシラン化合物としては、特願 2 0 0 1 - 1 9 2 6 9 8 号明細書に記載されているような一級または二級アミノ基を 2 個以上有するアルコキシシラン化合物あるいはその塩であることが好ましい。ここで、一級または二級アミノ基を 2 個以上有するとは、一級アミノ基のみを 2 個以上、二級アミノ基のみを 2 個以上、さらには一級アミノ基と二級アミノ基をそれぞれ 1 個以上含むことを指し、アルコキシシラン化合物の塩とは、アミノ基とオニウム塩を形成しうる無機酸あるいは有機酸とアルコキシシラン化合物との付加物をいう。

【0151】

本発明の銀塩光熱写真ドライイメージング材料に好適なバインダーは、透明または半透明で、一般に無色であり、天然ポリマー合成樹脂やポリマー及びコポリマー、その他フィルムを形成する媒体、例えば：ゼラチン、アラビアゴム、ポリ（ビニルアルコール）、ヒドロキシエチルセルロース、セルロースアセテート、セルロースアセテートブチレート、ポリ（ビニルピロリドン）、カゼイン、デンプン、ポリ（アクリル酸）、ポリ（メチルメタクリル酸）、ポリ（塩化ビニル）、ポリ（メタクリル酸）、コポリ（スチレンー無水マレイン酸）、コポリ（スチレンーアクリロニトリル）、コポリ（スチレンーブタジエン）、ポリ（ビニルアセタール）類（例えば、ポリ（ビニルホルマール）及びポリ（ビニルブチラール））、ポリ（エステル）類、ポリ（ウレタン）類、フェノキシ樹脂、ポリ（塩化ビニリデン）、ポリ（エポキシド）類、ポリ（カーボネート）類、ポリ（ビニルアセテート）、セルロースエステル類、ポリ（アミド）類がある。親水性でも非親水性でもよい。

【0152】

本発明の銀塩光熱写真ドライイメージング材料の感光性層に好ましいバインダーはポリビニルアセタール類であり、特に好ましいバインダーはポリビニルブチラールである。詳しくは後述する。また、上塗り層や下塗り層、特に保護層やバ

ックコート層等の非感光性層に対しては、より軟化温度の高いポリマーであるセルロースエステル類、特にトリアセチルセルロース、セルロースアセテートブチレート等のポリマーが好ましい。なお、必要に応じて、上記のバインダーは2種以上を組み合わせて用いる。

【0153】

このようなバインダーは、バインダーとして機能するのに効果的な範囲で用いられる。効果的な範囲は当業者が容易に決定しうる。例えば、感光性層において少なくとも脂肪族カルボン酸銀塩を保持する場合の指標としては、バインダーと脂肪族カルボン酸銀塩との割合は15:1～1:2、特に8:1～1:1の範囲が好ましい。即ち、感光性層のバインダー量が1.5～6 g/m²であることが好ましい。更に好ましくは1.7～5 g/m²である。1.5 g/m²未満では未露光部の濃度が大幅に上昇し、使用に耐えない場合がある。

【0154】

本発明で用いるバインダーとしては、100℃以上の温度で現像処理した後の熱転移点温度が、46℃以上、200℃以下であることが好ましい、より好ましくは、70℃以上、105℃以下である。本発明でいう熱転移点温度とは、VICAT軟化点または環球法で示した値であり、示差走査熱量計(DSC)、例えばEXSTAR 6000(セイコー電子工業社製)、DSC220C(セイコー電子工業社製)、DSC-7(パーキンエルマー社製)等を用いて、熱現像済みの感光性層を単離して測定した際の吸熱ピークをさす。一般的に高分子化合物はガラス転移点T_gを有しているが、銀塩光熱写真ドライイメージング材料においては、感光性層に用いているバインダー樹脂のT_g値よりも低いところに、大きな吸熱ピークが出現する。この熱転移点温度に着目し鋭意検討を行った結果、この熱転移点温度を46℃以上、200℃以下にすることにより、形成された塗膜の堅牢性が増すのみならず、感度、最大濃度、画像保存性など写真性能が大幅に向上することを新たに見出し、本発明に至った。

【0155】

ガラス転移温度(T_g)は、ブランドラップらによる“重合体ハンドブック”III-139頁からIII-179頁(1966年、ワイリー アンド サン社版)

に記載の方法で求めたものであり、バインダーが共重合体樹脂である場合の T_g は下記の式で求められる。

【0156】

$$T_g (\text{共重合体}) (\text{℃}) = v_1 T_{g1} + v_2 T_{g2} + \cdots + v_n T_{gn}$$

式中、 v_1, v_2, \cdots, v_n は共重合体中の単量体の質量分率を表し、 $T_{g1}, T_{g2}, \cdots, T_{gn}$ は、共重合体中の各単量体から得られる単一重合体の T_g (℃) を表す。上式に従って計算された T_g の精度は、 $\pm 5 \text{℃}$ である。

【0157】

本発明の銀塩光熱写真ドライイメージング材料において、支持体上に脂肪族カルボン酸銀塩、感光性ハロゲン化銀粒子、還元剤等を含有する感光性層に含有するバインダーとしては、従来公知の高分子化合物を用いることができる。 T_g が $70 \sim 105 \text{℃}$ 、数平均分子量が $1,000 \sim 1,000,000$ 、好ましくは $10,000 \sim 500,000$ 、重合度が約 $50 \sim 1,000$ 程度のものである。このような例としては、塩化ビニル、酢酸ビニル、ビニルアルコール、マレイン酸、アクリル酸、アクリル酸エステル、塩化ビニリデン、アクリロニトリル、メタクリル酸、メタクリル酸エステル、スチレン、ブタジエン、エチレン、ビニルブチラール、ビニルアセタール、ビニルエーテル等のエチレン性不飽和モノマーを構成単位として含む重合体または共重合体よりなる化合物、ポリウレタン樹脂、各種ゴム系樹脂がある。

【0158】

また、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、ポリウレタン硬化型樹脂、尿素樹脂、メラミン樹脂、アルキド樹脂、ホルムアルデヒド樹脂、シリコーン樹脂、エポキシポリアミド樹脂、ポリエステル樹脂等が挙げられる。これらの樹脂については、朝倉書店発行の「プラスチックハンドブック」に詳細に記載されている。これらの高分子化合物に、特に制限はなく、誘導される重合体のガラス転移温度 (T_g) が $70 \sim 105 \text{℃}$ の範囲にあれば、単独重合体でも共重合体でもよい。

【0159】

このようなエチレン性不飽和モノマーを構成単位として含む重合体または共重合体としては、アクリル酸アルキルエステル類、アクリル酸アリールエステル類

、メタクリル酸アルキルエステル類、メタクリル酸アリールエステル類、シアノアクリル酸アルキルエステル類、シアノアクリル酸アリールエステル類などを挙げることができる、それらのアルキル基、アリール基は置換されていてもされていなくてもよく、具体的にはメチル、エチル、*n*-プロピル、イソプロピル、*n*-ブチル、イソブチル、*sec*-ブチル、*tert*-ブチル、アミル、ヘキシル、シクロヘキシル、ベンジル、クロロベンジル、オクチル、ステアシル、スルホプロピル、*N*-エチル-フェニルアミノエチル、2-(3-フェニルプロピルオキシ)エチル、ジメチルアミノフェノキシエチル、フルフリル、テトラヒドロフルフリル、フェニル、クレジル、ナフチル、2-ヒドロキシエチル、4-ヒドロキシブチル、トリエチレングリコール、ジプロピレングリコール、2-メトキシエチル、3-メトキシブチル、2-アセトキシエチル、2-アセトアセトキシエチル、2-エトキシエチル、2-*iso*-プロポキシエチル、2-ブトキシエチル、2-(2-メトキシエトキシ)エチル、2-(2-エトキシエトキシ)エチル、2-(2-ブトキシエトキシ)エチル、2-ジフェニルホスホリルエチル、 ω -メトキシポリエチレングリコール(付加モル数 $n=6$)、アリル、ジメチルアミノエチルメチルクロライド塩などを挙げることができる。

【0160】

その他、下記のモノマー等が使用できる。ビニルエステル類：その具体例としては、ビニルアセテート、ビニルプロピオネート、ビニルブチレート、ビニルイソブチレート、ビニルカプロエート、ビニルクロロアセテート、ビニルメトキシアセテート、ビニルフェニルアセテート、安息香酸ビニル、サリチル酸ビニルなど；*N*-置換アクリルアミド類、*N*-置換メタクリルアミド類及びアクリルアミド、メタクリルアミド：*N*-置換基としては、メチル、エチル、プロピル、ブチル、*tert*-ブチル、シクロヘキシル、ベンジル、ヒドロキシメチル、メトキシエチル、ジメチルアミノエチル、フェニル、ジメチル、ジエチル、 β -シアノエチル、*N*-(2-アセトアセトキシエチル)、ジアセトンなど；オレフィン類：例えば、ジシクロペンタジエン、エチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、塩化ビニル、塩化ビニリデン、イソブレン、クロロブレン、ブタジエン、2,3-ジメチルブタジエン等；スチレン類：例えば、メチルスチレン、ジメ

チルスチレン、トリメチルスチレン、エチルスチレン、イソプロピルスチレン、*tert*-ブチルスチレン、クロルメチルスチレン、メトキシスチレン、アセトキシスチレン、クロルスチレン、ジクロルスチレン、ブロムスチレン、ビニル安息香酸メチルエステルなど；ビニルエーテル類：例えば、メチルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル、ヘキシルビニルエーテル、メトキシエチルビニルエーテル、ジメチルアミノエチルビニルエーテルなど；N-置換マレイミド類：N-置換基として、メチル、エチル、プロピル、ブチル、*tert*-ブチル、シクロヘキシル、ベンジル、*n*-ドデシル、フェニル、2-メチルフェニル、2,6-ジエチルフェニル、2-クロルフェニルなどを有するものなど；その他として、クロトン酸ブチル、クロトン酸ヘキシル、イタコン酸ジメチル、イタコン酸ジブチル、マレイン酸ジエチル、マレイン酸ジメチル、マレイン酸ジブチル、フマル酸ジエチル、フマル酸ジメチル、フマル酸ジブチル、メチルビニルケトン、フェニルビニルケトン、メトキシエチルビニルケトン、グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレート、N-ビニルオキサゾリドン、N-ビニルピロリドン、アクリロニトリル、メタアクリロニトリル、メチレンマロンニトリル、塩化ビニリデンなどを挙げることができる。

【0161】

これらのうち、特に好ましい例としては、メタクリル酸アルキルエステル類、メタクリル酸アリールエステル類、スチレン類等が挙げられる。このような高分子化合物のなかでも、アセタール基を持つ高分子化合物を用いることが好ましい。アセタール基を持つ高分子化合物では、生成する脂肪族カルボン酸との相溶性に優れるため膜の柔軟化を防ぐ効果が大きく好ましい。

【0162】

また、本発明の効果を損わない範囲で、25℃、相対湿度60%における平衡含水率は2質量%以下であるポリマーをバインダーとして用いることもできる。より好ましくは0.01質量%～1.5質量%、さらに好ましくは0.02質量%～1質量%である。含水率の定義と測定法については、例えば高分子工学講座14、高分子材料試験法（高分子学会編、地人書館）を参考にすることができる。

【0163】

本発明においては、上記バインダーに対し架橋剤を用いることが好ましく、これにより膜付きが向上し、現像ムラが低減でき、かつ保存時のカブリ抑制や、現像後のプリントアウト銀の生成を抑制する効果も得られる。

【0164】

本発明で用いられる架橋剤としては、従来ハロゲン化銀写真感光材料用として使用されている種々の架橋剤、例えば、特開昭50-96216号に記載されているアルデヒド系、エポキシ系、エチレンイミン系、ビニルスルホン系、スルホン酸エステル系、アクリロイル系、カルボジイミド系、シラン化合物系架橋剤を用いるが、好ましいのは以下に示すイソシアネート系化合物、シラン化合物、エポキシ化合物または酸無水物である。

【0165】

本発明において使用される上記架橋剤の量は、銀1モルに対して0.001～2モル、好ましくは0.005から0.5モルの範囲である。

【0166】

架橋剤として用いることができるエポキシ化合物としては、エポキシ基を1個以上有するものであればよく、エポキシ基の数、分子量、その他に制限はない。エポキシ基はエーテル結合やイミノ結合を介してグリシジル基として分子内に含有されることが好ましい。またエポキシ化合物は、モノマー、オリゴマー、ポリマー等のいずれであってもよく、分子内に存在するエポキシ基の数は通常1～10個程度、好ましくは2～4個である。エポキシ化合物がポリマーである場合は、ホモポリマー、コポリマーのいずれであってもよく、その数平均分子量M_nの特に好ましい範囲は2,000～20,000程度である。

【0167】

酸無水物は下記の構造式で示される酸無水物基を少なくとも1個有する化合物である。

【0168】



酸無水物はこのような酸無水基を1個以上有するものであればよく、酸無水基

の数、分子量、その他に制限はない。

【0169】

これらの酸無水物は、1種のみを用いても2種以上を併用してもよい。その添加量は特に制限はないが、 $1 \times 10^{-6} \sim 1 \times 10^{-2}$ モル/ m^2 の範囲が好ましく、より好ましくは $1 \times 10^{-5} \sim 1 \times 10^{-3}$ モル/ m^2 の範囲である。また、クロムみょうばんも適用できることがある。

【0170】

本発明において、上記酸無水物は、感光性層、表面保護層、中間層、アンチハレーション層、下引き層等の支持体の感光性層側の任意の層に添加でき、これらの層の中の1層または2層以上に添加することができる。また、前記エポキシ化合物と同じ層に添加してもよい。

【0171】

本発明の銀塩光熱写真ドライイメージング材料では、銀の色調を調整する調色剤を通常（有機）バインダーマトリックス中に分散した状態で含有していることが好ましい。

【0172】

好適な調色剤の例は、RD17029号、米国特許第4,123,282号、同第3,994,732号、同第3,846,136号及び同第4,021,249号に開示されている。特に好ましい調色剤としては、フタラジノンまたはフタラジンとフタル酸類、フタル酸無水物類の組み合わせである。

【0173】

本発明においては、上記の調色剤、現像剤、ハロゲン化銀粒子及び脂肪族カルボン酸銀等の現像反応過程において直接的及び間接的に関与する化合物等の添加量の調整により現像銀形状を最適化し好ましい色調にすることができる。例えば、現像銀形状をデンドライト状にすると青味を帯びる方向になり、フィラメント状にすると黄色味を帯びる方向になる。即ち、このような現像銀形状の性向を考慮して調整できる。このような方法の他に、特開平11-288057号、欧州特許第1,134,611A2号等が開示されているカプラーを使用して色調を調整することもできる。

【0174】

なお、従来の医療診断用の出力画像の色調に関しては、冷調の画像調子の方が、レントゲン写真の判読者にとって、よりの確な記録画像の診断観察結果が得やすいと言われている。ここで冷調な画像調子とは、純黒調もしくは黒画像が青味を帯びた青黒調であり、温調な画像調子とは、黒画像が褐色味を帯びた温黒調であることを言う。

【0175】

色調に関する用語「より冷調」及び「より温調」は、最低濃度 D_{min} 及び光学濃度 $D = 1.0$ における色相角 h_{ab} により求められる。色相角 h_{ab} は、国際照明委員会 (CIE) が 1976 年に推奨した知覚的にほぼ均等な歩度を持つ色空間である $L^*a^*b^*$ 色空間の色座標 a^* 、 b^* を用いて次の式によって求める。

【0176】

$$h_{ab} = \tan^{-1} (b^* / a^*)$$

本発明の銀塩光熱写真ドライイメージング材料の現像後の色調としては、色相角 h_{ab} の範囲が $180^\circ < h_{ab} < 270^\circ$ であることが好ましい、更に好ましくは $200^\circ < h_{ab} < 270^\circ$ 、最も好ましくは $220^\circ < h_{ab} < 260^\circ$ である。

【0177】

本発明においては、銀塩光熱写真ドライイメージング材料の表面層に（感光性層側、また支持体をはさみ感光性層の反対側に非感光性層を設けた場合にも）、現像前の取り扱いや熱現像後の画像の傷つき防止のためマット剤を含有することが好ましく、バインダーに対し、質量比で 0.1～30% 含有することが好ましい。マット剤の材質は、有機物及び無機物のいずれでもよい。例えば、無機物としては、スイステ許第 330,158 号等に記載のシリカ、仏国特許第 1,296,995 号等に記載のガラス粉、英国特許第 1,173,181 号等に記載のアルカリ土類金属またはカドミウム、亜鉛等の炭酸塩等をマット剤として用いることができる。有機物としては、米国特許第 2,322,037 号等に記載の澱粉、ベルギー特許第 625,451 号や英国特許第 981,198 号等に記載された澱粉誘導体、特公昭 44-3643 号等に記載のポリビニルアルコール、ス

イス特許第 3 3 0, 1 5 8 号等に記載のポリスチレン或いはポリメタアクリレート、米国特許第 3, 0 7 9, 2 5 7 号等に記載のポリアクリロニトリル、米国特許第 3, 0 2 2, 1 6 9 号等に記載されたポリカーボネートの様な有機マツト剤を用いることができる。

【 0 1 7 8 】

マツト剤は平均粒径が 0. 5 ~ 1 0 μ m であることが好ましく、更に好ましくは 1. 0 ~ 8. 0 μ m である。また、粒子サイズ分布の変動係数としては、5 0 % 以下であることが好ましく、更に、好ましくは 4 0 % 以下であり、特に好ましくは 3 0 % 以下となるマツト剤である。

【 0 1 7 9 】

ここで、粒子サイズ分布の変動係数は、下記の式で表される値である。

$$(\text{粒径の標準偏差}) / (\text{粒径の平均値}) \times 100$$

本発明において、マツト剤の添加方法は、予め塗布液中に分散させて塗布する方法であってもよいし、塗布液を塗布した後、乾燥が終了する以前にマツト剤を噴霧する方法を用いてもよい。また複数の種類のマツト剤を添加する場合は、両方の方法を併用してもよい。

【 0 1 8 0 】

本発明においては帯電性を改良するために、金属酸化物及び／または導電性ポリマーなどの導電性化合物を構成層中に含ませることができる。これらはいずれの層に含有させてもよいが、好ましくは下引層、バックング層、感光性層と下引の間の層などに含まれる。本発明においては米国特許第 5, 2 4 4, 7 7 3 号カラム 1 4 ~ 2 0 に記載された導電性化合物が好ましく用いられる。

【 0 1 8 1 】

本発明の銀塩光熱写真ドライイメージング材料に用いる支持体の素材としては、各種高分子材料、ガラス、ウール布、コットン布、紙、金属（例えば、アルミニウム）等が挙げられるが、情報記録材料としての取り扱い上は可撓性のあるシートまたはロールに加工できるものが好適である。従って本発明の銀塩光熱写真ドライイメージング材料における支持体としては、プラスチックフィルム（例えばセルロースアセテートフィルム、ポリエステルフィルム、ポリエチレンテレフ

タレートフィルム、ポリエチレンナフタレートフィルム、ポリアミドフィルム、ポリイミドフィルム、セルローストリアセテートフィルムまたはポリカーボネートフィルム等）が好ましく、本発明においては2軸延伸したポリエチレンテレフタレートフィルムが特に好ましい。支持体の厚みとしては50～300 μ m程度、好ましくは70～180 μ mである。

【0182】

本発明の銀塩光熱写真ドライイメージング材料は、支持体上に少なくとも1層の感光性層を有している。支持体の上に感光性層のみを形成してもよいが、感光性層の上に少なくとも一層の非感光性層を形成するのが好ましい。例えば、感光性層の上には保護層が、感光性層を保護する目的で、また支持体の反対の面には感光材料間の、或いは感光材料ロールにおいてくっつきを防止する為に、バックコート層が設けられるのが好ましい。これらの保護層やバックコート層に用いるバインダーとしては熱現像層よりもガラス転移点が高く、擦り傷や、変形の生じにくいポリマー、例えばセルロースアセテート、セルロースアセテートブチレート等のポリマーが、前記のバインダーのなかから選ばれる。なお、階調調整等のために、本発明では、感光性層が2層以上からなることが好ましい、例えば、感光性層を支持体の一方の側に2層以上設けても、あるいは支持体の両側に1層以上設置してもよい。

【0183】

本発明の銀塩光熱写真ドライイメージング材料においては、感光性層を透過する光の量または波長分布を制御するために感光性層と同じ側または反対の側にフィルター層を形成するか、感光性層に染料または顔料を含有させることが好ましい。用いられる染料としては、感光材料の感色性に応じて種々の波長領域の光を吸収する公知の化合物が使用できる。例えば、本発明の銀塩光熱写真ドライイメージング材料を赤外光による画像記録材料とする場合には、特開2001-83655号に開示されているようなチオピリリウム核を有するスクアリリウム染料及びピリリウム核を有するスクアリリウム染料、またスクアリリウム染料に類似したチオピリリウムクロコニウム染料、またはピリリウムクロコニウム染料を使用することが好ましい。

【 0 1 8 4 】

尚、スクアリリウム核を有する化合物とは、分子構造中に 1-シクロブテン-2-ヒドロキシ-4-オンを有する化合物であり、クロコニウム核を有する化合物とは分子構造中に 1-シクロペンテン-2-ヒドロキシ-4, 5-ジオンを有する化合物である。ここで、ヒドロキシル基は解離していてもよい。以下本明細書ではこれらの色素を便宜的に一括してスクアリリウム染料という。なお、染料としては、特開平 8-201959 号の化合物も好ましい。

【 0 1 8 5 】

可視光域に吸収を有する染料を用いてイラジエーション防止を行う場合には、画像形成後には染料の色が実質的に残らないようにすることが好ましく、特に非感光性層に熱消色染料と塩基性プレカーサーとを添加してアンチイラジエーション層として機能させることが好ましい。これらの技術については特開平 11-231457 号公報等に記載されている方法を採用することができる。

【 0 1 8 6 】

本発明の銀塩光熱写真ドライイメージング材料は、上述した各構成層の素材を溶媒に溶解または分散させた塗布液を作り、それら塗布液を複数同時に重層塗布した後、加熱処理を行って形成されることが好ましい。ここで「複数同時に重層塗布」とは、各構成層（例えば、感光性層、保護層）の塗布液を作製し、これを支持体へ塗布する際に各層個別に塗布、乾燥の繰り返しをするのではなく、同時に重層塗布を行い乾燥する工程も同時に行える状態で各構成層を形成しうることを意味する。即ち、下層中の全溶剤の残存量が 70 質量%以下となる前に、上層を設けることである。

【 0 1 8 7 】

各構成層を複数同時に重層塗布する方法には、特に制限はなく、例えば、バーコーター法、カーテンコート法、浸漬法、エアナイフ法、ホッパー塗布法、エクストリュージョン塗布法などの公知の方法を用いることができる。これらのうちより好ましくはエクストリュージョン塗布法と呼ばれる前計量タイプの塗布方式である。該エクストリュージョン塗布法はスライド塗布方式のようにスライド面での揮発がないため、精密塗布、有機溶剤塗布に適している。この塗布方法は

感光性層を有する側について述べたが、バックコート層を設ける際、下引きとともに塗布する場合についても同様である。

【0188】

本発明では、銀塗布量が、 0.5 g/m^2 以上、 1.5 g/m^2 以下であることが好ましい、更には 1.0 g/m^2 以上、 1.5 g/m^2 以下が好ましい。

【0189】

また、上記塗布銀量において、ハロゲン化銀に由来するものは全銀量に対して2～18%を占めることが好ましく、更には3～15%がより好ましい。

【0190】

また、本発明において、 $0.01 \mu\text{m}$ 以上（球相当換算粒径）のハロゲン化銀粒子の塗布密度は 1×10^{14} 個/ m^2 以上、 1×10^{18} 個/ m^2 以下が好ましい。更には、 1×10^{15} 個/ m^2 以上、 1×10^{17} 個/ m^2 以下が好ましい。

【0191】

更に、本発明の脂肪族カルボン酸銀塩の塗布密度は、 $0.01 \mu\text{m}$ 以上（球相当換算粒径）のハロゲン化銀粒子1個当たり、 $1 \times 10^{-17} \text{ g}$ 以上、 $1 \times 10^{-15} \text{ g}$ 以下、更には $1 \times 10^{-16} \text{ g}$ 以上、 $1 \times 10^{-14} \text{ g}$ 以下が好ましい。

【0192】

上記のような範囲内の条件において塗布した場合には、一定塗布銀量当たりの銀画像の光学的最高濃度、即ち、銀被覆量（カバーリング・パワー）及び銀画像の色調等の観点から好ましい結果が得られる。

【0193】

次いで、本発明の画像記録方法及び画像形成方法について、その詳細を説明する。

【0194】

本発明において、熱現像条件は、使用する機器、装置、あるいは方法に依存して変化するが、典型的には、像様に露光した銀塩光熱写真ドライイメージング材料を高温で加熱することを伴う。露光後に得られた潜像は、中程度の高温（例えば、 $80 \sim 200^\circ\text{C}$ ）で、十分な時間（一般には、約1秒～約2分間）、銀塩光熱写真ドライイメージング材料を加熱することにより現像することができる。加

熱温度が80℃未満では短時間に十分な画像濃度が得られず、また、200℃を超えるとバインダーが溶融し、ローラーへの転写など、画像そのものだけでなく搬送性や、現像機等へも悪影響を及ぼす。加熱することで脂肪族カルボン酸銀塩（酸化剤として機能する）と還元剤との間の酸化還元反応により銀画像を生成する。この反応過程は、外部からの水等の処理液の一切の供給なしに進行する。

【0195】

加熱する機器、装置、手段としては、例えば、ホットプレート、アイロン、ホットローラー、炭素または白色チタン等を用いた熱発生器として典型的な加熱手段で行ってよい。より好ましくは、保護層の設けられた銀塩光熱写真ドライイメージング材料は、保護層を有する側の面を加熱手段と接触させ加熱処理するのが、均一な加熱を行う上で、また熱効率、作業性の点などから好ましく、該面をヒートローラに接触させながら搬送し加熱処理して現像することが好ましい。

【0196】

本発明の銀塩光熱写真ドライイメージング材料の露光は、付与した感色性に対し、適切な光源を用いることが望ましい。例えば、銀塩光熱写真ドライイメージング材料を赤外光に感じ得るものとした場合は、赤外光域ならば如何なる光源にも適用可能であるが、レーザパワーがハイパワーであることや、銀塩光熱写真ドライイメージング材料を透明にできる等の点から、赤外半導体レーザ（780nm、820nm）がより好ましく用いられる。

【0197】

本発明において、露光はレーザ走査露光により行うことが好ましいが、その露光方法には種々の方法が採用できる。例えば、第1の好ましい方法として、感光材料の露光面と走査レーザ光のなす角が実質的に垂直になることがないレーザ走査露光機を用いる方法が挙げられる。

【0198】

ここで、「実質的に垂直になることがない」とは、レーザ走査中に最も垂直に近い角度として、好ましくは55度以上、88度以下、より好ましくは60度以上、86度以下、更に好ましくは65度以上、84度以下、最も好ましくは70度以上、82度以下であることをいう。

【0199】

レーザ光が、感光材料に走査されるとき感光材料露光面でのビームスポット直径は、好ましくは $200\mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $100\mu\text{m}$ 以下である。これは、スポット径が小さい方がレーザ入射角度の垂直からのずらし角度を減らせる点で好ましい。なお、ビームスポット直径の下限は $10\mu\text{m}$ である。このようなレーザ走査露光を行うことにより干渉縞様のムラの発生等のような反射光に係る画質劣化を減じることができる。

【0200】

また、第2の方法として、露光を縦マルチである走査レーザ光を発するレーザ走査露光機を用いて行うことが好ましい。縦単一モードの走査レーザ光に比べて干渉縞様のムラの発生等の画質劣化が減少する。

【0201】

縦マルチ化するには、合波による戻り光を利用する、高周波重畳をかけるなどの方法がよい。なお、縦マルチとは露光波長が単一でないことを意味し、通常露光波長の分布が 5nm 以上、好ましくは 10nm 以上になるとよい。露光波長の分布の上限には特に制限はないが、通常 60nm 程度である。

【0202】

なお、上述した第1、第2の態様の画像記録方法において、走査露光に用いるレーザとしては、一般によく知られている、ルビーレーザ、YAGレーザ、ガラスレーザ等の固体レーザ；HeNeレーザ、Arイオンレーザ、Krイオンレーザ、CO₂レーザ、COレーザ、HeCdレーザ、N₂レーザ、エキシマーレーザ等の気体レーザ；InGaPレーザ、AlGaAsレーザ、GaAsPレーザ、InGaAsレーザ、InAsPレーザ、CdSnP₂レーザ、GaSbレーザ等の半導体レーザ；化学レーザ、色素レーザ等を用途に併せて適時選択して使用できるが、これらの中でもメンテナンスや光源の大きさの問題から、波長が $600\sim 1200\text{nm}$ の半導体レーザを用いるのが好ましい。なお、レーザ・イメージャやレーザ・イメージセッタで使用されるレーザにおいて、銀塩光熱写真ドライイメージング材料に走査されるとき露光面でのビームスポット径は、一般に短軸径として $5\sim 75\mu\text{m}$ 、長軸径として $5\sim 100\mu\text{m}$ の範囲であり、レーザ

光走査速度は、銀塩光熱写真ドライイメージング材料固有のレーザ発振波長における感度とレーザパワーによって、感光材料毎に最適な値に設定することができる。

【0203】

【実施例】

以下、実施例を挙げて本発明を詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0204】

実施例 1

《支持体の作製》

濃度 0.170 に青色着色したポリエチレンテレフタレートフィルムベース（厚み $175\mu\text{m}$ ）の片方の面に、 $0.5\text{ kV} \cdot \text{A} \cdot \text{min} / \text{m}^2$ のコロナ放電処理を施した後、その上に下記の下引塗布液 A を用いて下引層 a を、乾燥膜厚が $0.2\mu\text{m}$ になるように塗設した。更に、もう一方の面に同様に $0.5\text{ kV} \cdot \text{A} \cdot \text{min} / \text{m}^2$ のコロナ放電処理を施した後、その上に下記の下引塗布液 B を用い、下引層 b を、乾燥膜厚が $0.1\mu\text{m}$ となるように塗設した。その後、複数のロール群からなるフィルム搬送装置を有する熱処理式オープンの中で、 130°C にて 15 分熱処理を行って支持体を作製した。

【0205】

（下引塗布液 A の調製）

n-ブチルアクリレート 30 質量%、t-ブチルアクリレート 20 質量%、スチレン 25 質量% 及び 2-ヒドロキシエチルアクリレート 25 質量% の共重合体ラテックス液（固形分 30%）270 g、界面活性剤（UL-1）0.6 g 及びメチルセルロース 0.5 g を混合した。更に、シリカ粒子（サイロイド 350、富士シリシア社製）1.3 g を水 100 g に添加し、超音波分散機（ALEX Corporation 社製、Ultrasonic Generator、周波数 25 kHz 、600 W）にて 30 分間分散処理した分散液を加え、最後に水で 1000 ml に仕上げて、下引塗布液 A とした。

【0206】

(下引塗布液 B の調製)

下記コロイド状酸化スズ分散液 37.5 g、*n*-ブチルアクリレート 20 質量%、*t*-ブチルアクリレート 30 質量%、スチレン 27 質量% 及び 2-ヒドロキシエチルアクリレート 28 質量% の共重合体ラテックス液（固形分 30%） 3.7 g、*n*-ブチルアクリレート 40 質量%、スチレン 20 質量%、グリシジルメタクリレート 40 質量% の共重合体ラテックス液（固形分 30%） 14.8 g と 0.1 g の界面活性剤 UL-1 とを混合し、水で 1000 ml に仕上げて下引塗布液 B とした。

【0207】

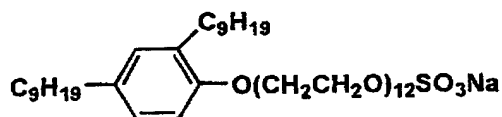
＜コロイド状酸化スズ分散液の調製＞

塩化第2スズ水和物65gを、水／エタノール混合溶液2000mlに溶解して均一溶液を調製した。次いで、これを煮沸し、共沈殿物を得た。生成した沈殿物をデカンテーションにより取り出し、蒸留水にて数回水洗した。沈殿物を洗浄した蒸留水中に硝酸銀を滴下し、塩素イオンの反応がないことを確認後、洗浄した沈殿物に蒸留水を添加し、全量を2000mlとする。更に、30%アンモニア水を40ml添加し、水溶液を加温して、容量が470mlになるまで濃縮してコロイド状酸化スズ分散液を調製した。

【0208】

【化 4】

UL-1



【 0 2 0 9 】

《バック面側塗布》

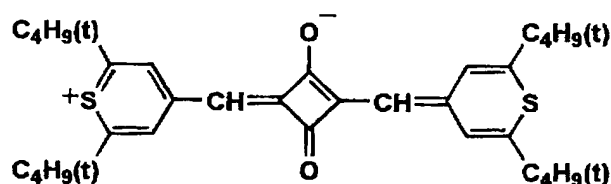
メチルエチルケトン（以下、MEKと略す）830gを攪拌しながら、セルロースアセテートブチレート（Eastman Chemical社、CAB381-20）84.2g及びポリエステル樹脂（Bostic社、VitelPE2200B）4.5gを添加し、溶解した。次いで、溶解した液に、0.30g

の赤外染料 1 を添加し、更にメタノール 4 3. 2 g に溶解した F 系活性剤（旭硝子社製、サーフロン KH 4 0） 4. 5 g と F 系活性剤（大日本インク社製、メガファッグ F 1 2 0 K） 2. 3 g を添加して、溶解するまで十分に攪拌を行った。最後に、MEK に 1 質量% の濃度でディソルバ型ホモジナイザにて分散したシリカ（W. R. Grace 社、シロイド 6 4 X 6 0 0 0）を 7 5 g 添加、攪拌しバック面側用の塗布液を調製した。

【0 2 1 0】

【化 5】

赤外染料 1



【0 2 1 1】

このように調製したバック面塗布液を、前記作製した支持体の下引層 a 上に、乾燥膜厚が 3. 5 μ m になるように押し出しコーターにて塗布、乾燥を行った。乾燥温度 1 0 0 °C、露点温度 1 0 °C の乾燥風を用いて 5 分間かけて乾燥した。

【0 2 1 2】

《感光性ハロゲン化銀乳剤の調製》

〔感光性ハロゲン化銀乳剤 1 の調製〕

(溶液 A 1)

フェニルカルバモイル化ゼラチン	8 8. 3 g
化合物 A (* 1) (1 0 % メタノール水溶液)	1 0 m l
臭化カリウム	0. 3 2 g
水で 5 4 2 9 m l に仕上げた	

(溶液 B 1)

0. 6 7 m o l / L 硝酸銀水溶液	2 6 3 5 m l
-------------------------	-------------

(溶液 C 1)

臭化カリウム	51.55 g
沃化カリウム	1.47 g
水で 660 ml に仕上げた	
(溶液 D 1)	
臭化カリウム	154.9 g
沃化カリウム	4.41 g
$K_3O_5Cl_6 + K_4[Fe(CN)_6]$ (ドーパント 各々 $2 \times 10^{-5} \text{ mol / Ag 相当}$)	50.0 ml
水で 1982 ml に仕上げた	
(溶液 E 1)	
0.4 mol / L 臭化カリウム水溶液	下記銀電位制御量
(溶液 F 1)	
水酸化カリウム	0.71 g
水で 20 ml に仕上げた	
(溶液 G 1)	
56% 酢酸水溶液	18.0 ml
(溶液 H 1)	
無水炭酸ナトリウム	1.72 g
水で 151 ml に仕上げた	

(* 1) 化合物 A : $HO(CH_2CH_2O)_n(CH(CH_3)CH_2O)_{17}(CH_2CH_2O)_mH$ ($m+n=5\sim 7$)

特公昭 58-58288 号に記載の混合攪拌機を用いて、溶液 A 1 に、溶液 B 1 の 1/4 量及び溶液 C 1 の全量を温度 30℃、pAg 8.09 に制御しながら、同時混合法により 4 分 45 秒を要して添加し、核形成を行った。1 分後、溶液 F 1 の全量を添加した。この間 pAg の調整を、溶液 E 1 を用いて適宜行った。6 分間経過後、40℃ に昇温し、溶液 B 1 の 3/4 量及び溶液 D 1 の全量を、pAg 8.09 に制御しながら、同時混合法により 14 分 15 秒かけて添加した。5 分間攪拌した後、溶液 G 1 を全量添加し、ハロゲン化銀乳剤を沈降させた。沈降部分 2000 ml を残して上澄み液を取り除き、水を 10 L 加え、攪拌後、再

度ハロゲン化銀乳剤を沈降させた。沈降部分 1 5 0 0 m l を残し、上澄み液を取り除き、更に水を 1 0 L 加え、攪拌後、ハロゲン化銀乳剤を沈降させた。沈降部分 1 5 0 0 m l を残し、上澄み液を取り除いた後、溶液 H 1 を加え、6 0 °C に昇温し、更に 1 2 0 分攪拌した。最後に p H が 5 . 8 になるように調整し、銀量 1 モル当たり 1 1 6 1 g になるように水を添加し、乳剤を得た。

【 0 2 1 3 】

この乳剤は平均粒子サイズ 0 . 0 5 0 μ m、粒子サイズの変動係数 1 2 %、〔 1 0 0 〕面比率 9 2 % の単分散立方体沃臭化銀粒子であった。

【 0 2 1 4 】

〔感光性ハロゲン化銀乳剤 2 の調製〕

上記感光性ハロゲン化銀乳剤 1 の調製において、溶液 D 1 に臭化鉛の 0 . 4 % 水溶液を 5 m l 追加した以外は同様にして、感光性ハロゲン化銀乳剤 2 を調製した。なお、この乳剤は平均粒子サイズ 0 . 0 5 2 μ m、粒子サイズの変動係数 1 4 %、〔 1 0 0 〕面比率 9 4 % の単分散立方体沃臭化銀粒子であった。

【 0 2 1 5 】

〔感光性ハロゲン化銀乳剤 3 の調製〕

上記感光性ハロゲン化銀乳剤 1 の調製において、核生成後に溶液 F 1 の全量を添加した後に、4 - ヒドロキシ - 6 - メチル - 1 , 3 , 3 a , 7 - テトラアザインデンの 5 % 水溶液を 4 0 m l 添加した以外は同様にして感光性ハロゲン化銀乳剤 3 を調製した。なお、この乳剤は平均粒子サイズ 0 . 0 5 2 μ m、粒子サイズの変動係数 1 4 %、〔 1 0 0 〕面比率 9 3 % の単分散立方体沃臭化銀粒子であった。

【 0 2 1 6 】

〔感光性ハロゲン化銀乳剤 4 の調製〕

上記感光性ハロゲン化銀乳剤 1 の調製において、ドーパントとして $K_3O_5C_{16} + K_4[Fe(CN)_6]$ を 4 0 m l 添加した以外は同様にして感光性ハロゲン化銀乳剤 4 を調製した。なお、この乳剤は平均粒子サイズ 0 . 0 5 1 μ m、粒子サイズの変動係数 1 3 %、〔 1 0 0 〕面比率 9 1 % の単分散立方体沃臭化銀粒子であった。

【0217】

〔感光性ハロゲン化銀乳剤5の調製〕

上記感光性ハロゲン化銀乳剤1の調製において、 $K_3O_8Cl_6 + K_4[Fe(CN)_6]$ を全く使用しなかった以外は、同様にして、感光性ハロゲン化銀乳剤5を調製した。なお、この乳剤は平均粒子サイズ $0.052\mu m$ 、粒子サイズの変動係数14%、〔100〕面比率93%の単分散立方体沃臭化銀粒子であった。

【0218】

《感光性層塗布液の調製》

(粉末脂肪族カルボン酸銀塩Aの調製)

4720mlの純水に、ベヘン酸130.8g、アラキジン酸67.7g、ステアリン酸43.6g及びパルミチン酸2.3gを $80^{\circ}C$ で溶解した。次に1.5モル/Lの水酸化ナトリウム水溶液540.2mlを添加し、濃硝酸6.9mlを加えた後、 $55^{\circ}C$ に冷却して脂肪酸ナトリウム溶液を得た。該脂肪酸ナトリウム溶液の温度を $55^{\circ}C$ に保ったまま、 t -ブチルアルコール347mlを添加し、20分間攪拌した後、45.3g(銀0.039モル相当)の上記の感光性ハロゲン化銀乳剤1と純水450mlを添加し、5分間攪拌した。

【0219】

次に、1モル/Lの硝酸銀溶液702.6mlを2分間かけて添加し、10分間攪拌し、脂肪族カルボン酸銀塩分散物を得た。その後、得られた脂肪族カルボン酸銀塩分散物を水洗容器に移し、脱イオン水を加えて攪拌後、静置させて脂肪族カルボン酸銀塩分散物を浮上分離させ、下方の水溶性塩類を除去した。その後、排水の電導度が $50\mu S/cm$ になるまで脱イオン水による水洗、排水を繰り返し、遠心脱水を実施した後、得られたケーキ状の脂肪族カルボン酸銀塩を、気流式乾燥機フラッシュジェットドライヤー(セイシン企業社製)を用いて、窒素ガス雰囲気及び乾燥機入り口熱風温度の運転条件により、含水率が0.1%になるまで乾燥して、粉末脂肪族カルボン酸銀塩Aを得た。脂肪族カルボン酸銀塩組成物の含水率測定には赤外線水分計を使用した。

【0220】

(予備分散液 A の調製)

ポリビニルブチラル樹脂の 14.57 g を、MEK の 1457 g に溶解し、VMA-GETZMANN 社製ディゾルバDISPERMAT CA-40M 型にて攪拌しながら、上記粉末脂肪族カルボン酸銀塩 A を 500 g、徐々に添加して十分に混合することにより予備分散液 A を調製した。

【0221】

(感光性乳剤分散液 A の調製)

上記調製した予備分散液 A を、ポンプを用いてミル内滞留時間が 1.5 分間となるように、0.5 mm 径のジルコニアビーズ（東レ社製 トレセラム）を内容積の 80% 充填したメディア型分散機DISPERMAT SL-C12EX 型（VMA-GETZMANN 社製）に供給し、ミル周速 8 m/s にて分散を行なうことにより感光性乳剤分散液 A を調製した。

【0222】

(安定剤液の調製)

1.0 g の安定剤 1、0.31 g の酢酸カリウムをメタノール 4.97 g に溶解し安定剤液を調製した。

【0223】

(赤外増感色素液 A の調製)

19.2 mg の赤外増感色素 1、1.488 g の 2-クロロ安息香酸、2.779 g の安定剤 2 及び 365 mg の 5-メチル-2-メルカプトベンズイミダゾールを、31.3 ml の MEK に暗所にて溶解し、赤外増感色素液 A を調製した。

【0224】

(添加液 a の調製)

現像剤 1 を 27.98 g、一般式 (1) で表される例示化合物 1-1 を 0.7 g、1.54 g の 4-メチルフタル酸、0.48 g の前記赤外染料 1 を MEK 110 g に溶解し、添加液 a とした。

【0225】

(添加液 b の調製)

3.56 g のカブリ防止剤 2、3.43 g のフタラジンを MEK 40.9 g に溶解し、添加液 b とした。

【0226】

(感光性層塗布液 A の調製)

不活性気体雰囲気下（窒素 97%）において、前記感光性乳剤分散液 A（50 g）及び MEK 15.11 g を攪拌しながら 21℃ に保温し、カブリ防止剤 1（10%メタノール溶液）390 μ l を加え、1 時間攪拌した。更に、臭化カルシウム（10%メタノール溶液）494 μ l を添加して 20 分攪拌した。続いて、前記安定剤液 167 ml を添加して 10 分間攪拌した後、1.32 g の前記赤外増感色素液 A を添加して 1 時間攪拌した。その後、温度を 13℃ まで降温して更に 30 分攪拌した。13℃ に保温したまま、バインダー樹脂としてポリビニルアセタール樹脂を 13.31 g 添加して 30 分攪拌した後、テトラクロロフタル酸（9.4 質量%MEK 溶液）1.084 g を添加して 15 分間攪拌した。更に攪拌を続けながら、12.43 g の添加液 a、1.6 ml の Desmodurn 3300 / モーバイ社製の脂肪族イソシアネート（10%MEK 溶液）、4.27 g の添加液 b を順次添加し攪拌することにより感光性層塗布液 A を得た。

【0227】

《表面保護層塗布液の調製》

MEK 865 g を攪拌しながら、セルロースアセテートブチレート（Eastman Chemical 社、CAB171-15）を 96 g、ポリメチルメタクリル酸（ローム&ハース社、パラロイド A-21）を 4.5 g、ビニルスルホン化合物（VSC）を 1.5 g、ベンズトリアゾールを 1.0 g、F 系活性剤（旭硝子社、サーフロン KH40）を 1.0 g、添加し溶解した。次に下記マット剤分散液 30 g を添加して攪拌し、表面保護層塗布液を調製した。

【0228】

(マット剤分散液の調製)

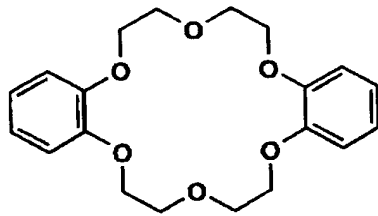
セルロースアセテートブチレート（Eastman Chemical 社、7.5 g の CAB171-15）を MEK 42.5 g に溶解し、その中に、炭酸カルシウム（Speciality Minerals 社、Super-Pfle

x200) 5gを添加し、ディソルバ型ホモジナイザにて8000rpmで30min分散し、マツト剤分散液を調製した。

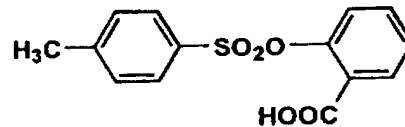
【0229】

【化6】

安定剤1



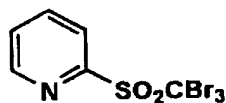
安定剤2



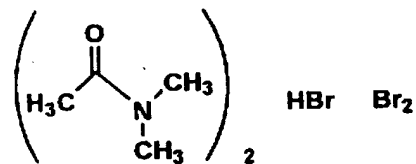
赤外増感色素1



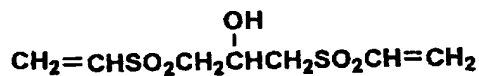
カブリ防止剤2



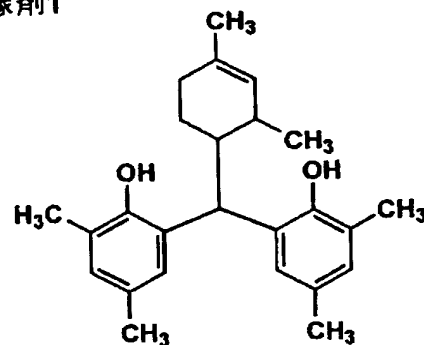
カブリ防止剤1



VSC



現像剤1



【0230】

《銀塩光熱写真ドライイメージング材料の作製》

(試料101の作製)

上記調製した感光性層塗布液Aと表面保護層塗布液とを、公知のエクストルージョン型コーターを用いて、前記作製した支持体の下引層b上に、同時に重層塗布することにより試料101を作製した。塗布は、感光性層が塗布銀量 1.5 g/m^2 、表面保護層が乾燥膜厚で $2.5\text{ }\mu\text{m}$ になる様にして行った。その後、乾燥温度 75°C 、露点温度 10°C の乾燥風を用いて、10分間乾燥を行った。

【0231】

(試料102～116の作製)

上記試料101の作製において、感光性層塗布液A中の感光性ハロゲン化銀乳剤の種類と化学増感の有無、脂肪族カルボン酸銀のうちのベヘン酸銀比率を変更して融点を変化させた水準を、表1に記載のように組み合わせた以外は同様にして、試料102～116を作製した。

【0232】

なお、表1に記載の各条件の変更は、以下のように行った。

1：脂肪族カルボン酸の融点の変更は、ベヘン酸銀の比率を変更して行い、残りのアラキジン酸銀、ステアリン酸銀及びパルミチン酸銀の3者の含有率の相対比は一定にした。

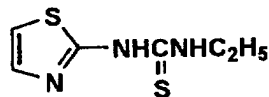
【0233】

2：化学増感処理は、銀量1モル当たり1161gになるように水を添加して仕上げた各ハロゲン化銀乳剤に対して、硫黄増感剤S-5（0.5%メタノール溶液）240mlと硫黄増感剤の1/20モル相当の金増感剤Au-5（0.5%エタノール溶液）を添加し、 55°C にて120分間攪拌して化学増感を施した。

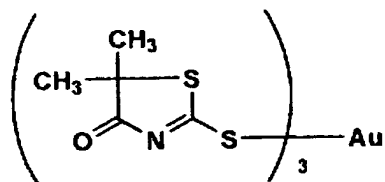
【0234】

【化 7】

硫黄増感剤S-5



金増感剤Au-5



【0235】

《露光、現像処理及び各特性値の評価》

(露光及び現像処理)

上記のように作製した各試料の感光性層塗設面側から、高周波重畳にて波長800～820nmの縦マルチモード化された半導体レーザを露光源とした露光機により、レーザ走査による露光を与えた。この際に、試料の露光面と露光レーザ光の角度を75度として画像を形成した。この方法は、当該角度を90度とした場合に比べ、ムラが少なく、かつ予想外に鮮鋭性等が良好な画像が得られた。

【0236】

その後、ヒートドラムを有する自動現像機を用いて、試料の表面保護層とドラム表面が接触するようにして、110℃で15秒熱現像処理した。その際、露光及び現像は23℃、50%RHに調湿した部屋で行った。

【0237】

(感度及びカブリ濃度の測定)

上記のようにして得られた各形成画像を濃度計を用いて濃度測定を行い、横軸－露光量、縦軸－濃度からなる特性曲線を作成した。特性曲線において、感度Sは未露光部分よりも1.0高い濃度を与える露光量の逆数を感度と定義し、カブリ濃度(最小濃度)及び最高濃度を測定した。なお、感度Sは、試料105の感

度を100とする相対値で表した。

【0238】

(感度 S_B / 感度 S_A の測定)

各試料に、110℃で15秒間の熱処理を行った後、光学楔を介して白色光露光(4874 K、30秒)を行い、次いで110℃で15秒間の熱現像処理を行い、上記と同様の方法にて感度 S_B を測定した。次いで、上記感度 S_B の測定において、露光前の加熱処理を除いた以外は同様にして感度 S_A を測定し、それぞれの感度値より、感度 S_B / 感度 S_A を算出した。

【0239】

(保存安定性の評価)

各試料を、下記に示す2条件で10日間保存した後、それぞれを上記感度 S_A を測定する方法と同様にして露光、現像を行った後、得られた画像の最小濃度の測定を行い、各試料の条件Aに対する条件Bの最小濃度(Dmin)と色相角の変化率を下式(1)、(2)より求め、保存安定性の尺度とした。なお、数値は、最小濃度変化率1では100に近いほど、また色相角変化率1では、値が小さいほど保存安定性に優れていることを表す。

【0240】

条件A : 25℃、55%RH

条件B : 40℃、80%RH

式(1)

最小濃度変化率1 = 条件Bにおける最小濃度 / 条件Aにおける最小濃度 × 100 (%)

式(2)

色相角変化率1 = | 条件Bにおける色相角 - 条件Aにおける色相角 | / | 条件Aにおける色相角 | × 100 (%)

なお、色相角の測定は、以下の方法に従って行った。

【0241】

<色相角の測定>

色相角 h_{ab} は、現像処理済み試料の最小濃度部及び光学濃度1.0の部分でC

I Eにより規定された常用光源D 6 5を測色用の光源として、2° 視野で分光測色計CM-5 0 8 d（ミノルタ社製）を用いて測定して求めた。

【0 2 4 2】

（画像保存性の評価）

上記の感度 S_A の測定と同様の方法で作製した熱現像済みの各試料を、4 5℃、5 5 % R Hの環境下で、市販の白色蛍光灯を感光性層面側表面における照度が9 0 0 0 l u xとなるように配置し、3日間連続照射を施した。蛍光灯照射済み試料の最小濃度（ D_2 ）及び色相角と蛍光灯未照射試料の最小濃度（ D_1 ）と色相角とを上記方法と同様にしてそれぞれ測定し、下式（3）、（4）より最小濃度変化率2（%）及び色相角変化率2を算出した。なお、数値は、最小濃度変化率2では1 0 0に近いほど、また色相角変化率2では、値が小さいほど画像保存性に優れていることを表す。

【0 2 4 3】

式（3）

$$\text{最小濃度変化率2} = D_2 / D_1 \times 100 (\%)$$

式（4）

$$\text{色相角変化率2} = | \text{蛍光灯照射後の色相角} - \text{蛍光灯照射前の色相角} | / | \text{蛍光灯照射前の色相角} | \times 100 (\%)$$

以上により得られた結果を、表1に示す。

【0 2 4 4】

【表 1】

試料 番号	脂防族カルボン酸銀塩					写真特性値			保存安定性		画像保存性		備考
	一般式(1) 化合物	ハロゲン化銀 乳剤の種類	化学 増感	脂防族カルボン酸 融点 (°C)	べへン酸 (%)	カブリ 濃度	相対 感度	S_B/S_A	最小濃度 変化率1	色相角 変化率1	最小濃度 変化率2	色相角 変化率2	
101	1-1	1	無	58	54	0.194	215	0.17	116	10	112	10	本発明
102	1-1	2	無	58	54	0.179	220	0.14	112	8	107	8	本発明
103	1-1	3	無	58	54	0.189	215	0.12	112	7	112	8	本発明
104	1-1	4	無	58	54	0.174	231	0.10	112	6	110	7	本発明
105	1-1	5	無	58	54	0.225	100	0.28	130	17	150	23	比較例
106	1-1	1	有	58	54	0.204	462	0.14	121	12	123	10	本発明
107	1-1	2	有	58	54	0.189	468	0.12	121	9	118	10	本発明
108	1-1	3	有	58	54	0.189	468	0.10	116	8	118	9	本発明
109	1-1	4	有	58	54	0.184	473	0.08	116	7	116	8	本発明
110	1-1	5	有	58	54	0.238	170	0.50	135	20	140	26	比較例
111	1-1	3	有	62	65	0.185	468	0.10	111	8	114	8	本発明
112	1-1	3	有	70	85	0.178	468	0.10	108	7	110	7	本発明
113	1-1	3	有	75	95	0.175	460	0.10	105	6	108	7	本発明
114	-	3	無	58	54	0.196	194	0.30	123	15	130	16	比較例
115	-	3	有	58	54	0.202	398	0.25	129	17	136	19	比較例
116	-	3	有	75	95	0.195	387	0.25	122	16	131	18	比較例

【0245】

表1より明らかなように、本発明の銀塩光熱写真ドライイメージング材料は、

比較例に対して、感度が同等以上有し、カブリ濃度（最小濃度）が低く、かつ保存安定性及び画像保存性に優れていることが判る。また、表中には記載していないが、本発明の試料は、全てがCIEで規定される色相角の値も200を越え、かつ265°未満であり、冷調な画像調子を有し、診断画像として適切な出力画像が得られることが確認された。

【0246】

実施例2

《感光性ハロゲン化銀乳剤の調製》

〔感光性ハロゲン化銀乳剤6の調製〕

実施例1に記載の感光性ハロゲン化銀乳剤5の調製において、溶液B1の3/4量及び溶液D1の全量を、pAg8.09に制御しながら、同時混合法により14分15秒かけて添加した温度を27℃に変更した以外は全く同様にして感光性ハロゲン化銀乳剤6を調製した。

【0247】

なお、この乳剤は平均粒子サイズ0.031 μ m、粒子サイズの変動係数14%、〔100〕面比率90%の単分散立方体沃臭化銀粒子であった。

【0248】

〔感光性ハロゲン化銀乳剤7の調製〕

上記感光性ハロゲン化銀乳剤6の調製において、溶液B1の3/4量及び溶液D1の全量を、pAg8.09に制御しながら、同時混合法により14分15秒かけて添加した温度を60℃に変更した以外は全く同様にして感光性ハロゲン化銀乳剤7を調製した。

【0249】

なお、この乳剤は平均粒子サイズ0.081 μ m、粒子サイズの変動係数14%、〔100〕面比率92%の単分散立方体沃臭化銀粒子であった。

【0250】

〔感光性ハロゲン化銀乳剤8の調製〕

実施例1に記載の感光性ハロゲン化銀乳剤3の調製において、溶液B1の3/4量及び溶液D1の全量を、pAg8.09に制御しながら、同時混合法により

1 4 分 1 5 秒かけて添加した温度を 2 7℃に変更した以外は全く同様にして感光性ハロゲン化銀乳剤 8 を調製した。

【 0 2 5 1 】

なお、この乳剤は平均粒子サイズ 0 . 0 3 0 μ m、粒子サイズの変動係数 1 4 %、〔 1 0 0 〕面比率 9 1 %の単分散立方体沃臭化銀粒子であった。

【 0 2 5 2 】

〔感光性ハロゲン化銀乳剤 9 の調製〕

前記感光性ハロゲン化銀乳剤 8 の調製において、溶液 B 1 の 3 / 4 量及び溶液 D 1 の全量を、p A g 8 . 0 9 に制御しながら、同時混合法により 1 4 分 1 5 秒かけて添加した温度を 6 0℃に変更した以外は全く同様にして感光性ハロゲン化銀乳剤 9 を調製した。

【 0 2 5 3 】

なお、この乳剤は平均粒子サイズ 0 . 0 8 0 μ m、粒子サイズの変動係数 1 4 %、〔 1 0 0 〕面比率 9 1 %の単分散立方体沃臭化銀粒子であった。

【 0 2 5 4 】

〔感光性ハロゲン化銀乳剤 1 0 の調製〕

前記感光性ハロゲン化銀乳剤 9 の調製において、溶液 B 1 の 3 / 4 量及び溶液 D 1 の全量を、p A g 8 . 0 9 に制御しながら、同時混合法により 1 4 分 1 5 秒かけて添加した温度を 8 5℃に変更した以外は全く同様にして感光性ハロゲン化銀乳剤 1 0 を調製した。

【 0 2 5 5 】

なお、この乳剤は平均粒子サイズ 0 . 1 2 3 μ m、粒子サイズの変動係数 1 4 %、〔 1 0 0 〕面比率 9 1 %の単分散立方体沃臭化銀粒子であった。

【 0 2 5 6 】

上記調製した各感光性ハロゲン化銀乳剤に対して、実施例 1 に記載した化学増感剤を用いて同様に化学増感を施した。この時の各化学増感剤添加量は、実施例 1 に記載のハロゲン化銀乳剤 3 及び 5 の添加量を基準とし、各乳剤中のハロゲン化銀粒子の平均粒径の比率の逆数の比で添加した。

【 0 2 5 7 】

《粉末脂肪族カルボン酸銀塩 a ～ h の調製》

表 2 に記載の様にハロゲン化銀乳剤の種類と混合比率及び脂肪族カルボン酸の融点を変更した以外は、実施例 1 に記載の粉末脂肪族カルボン酸銀塩 A と全く同様にして、粉末脂肪族カルボン酸銀塩 a ～ h を調製した。各脂肪族カルボン酸の融点の調整は、実施例 1 に記載の方法と同様にして行った。

【 0 2 5 8 】

【表2】

粉末脂肪族 カルボン酸銀塩 番号	脂肪族 カルボン酸 の融点 (°C)	ハロゲン化銀乳剤の混合比率(銀換算質量%) 下段の数値は平均粒径(μm)							
		6	5	7	8	3	9	10	ドーパント の有無
		(0.031)	(0.052)	(0.081)	(0.030)	(0.052)	(0.080)	(0.120)	
a	58	15	70	15	—	—	—	—	無
b	58	30	40	30	—	—	—	—	無
c	58	—	—	—	15	70	15	—	有
d	58	—	—	—	30	40	30	—	有
e	58	—	—	—	15	70	—	15	有
f	58	—	—	—	30	70	—	—	有
g	58	—	—	—	—	70	30	—	有
h	75	—	—	—	15	70	15	—	有

【0259】

《試料201～208の作製》

実施例1に記載の試料108の作製において、表3に記載の各粉末脂肪族カル

ボン酸銀塩を用いた以外は同様にして、試料 2 0 1 ~ 2 0 8 の作製した。

【 0 2 6 0 】

なお、いずれの試料も感光性層塗布液中のバインダー樹脂を適宜調整して、感光性層の熱転移温度を約 5 5 °C に調整した。

【 0 2 6 1 】

《露光、現像処理及び各特性値の評価》

各試料の露光及び熱現像条件は、実施例 1 と全く同様にして行い、実施例 1 に記載の方法と同様にして、カブリ濃度、感度、 S_B / S_A 、保存安定性及び画像保存性の評価に加えて、下記の方法に従って、熱安定性の評価を行った。なお、感度は試料 2 0 1 の感度を 1 0 0 とした相対感度で表示する。

【 0 2 6 2 】

(熱現像安定性の評価)

熱現像温度を 1 0 8 °C、1 1 0 °C、1 1 2 °C に変化させた時に、最小濃度 + 0 . 5 と最小濃度 + 2 . 5 の点を結ぶ直線の傾きの変化率を求め、これを傾き変化率とした。数値が小さいほど熱現像安定性に優れていることを表す。

【 0 2 6 3 】

傾き変化率 = 最大の傾き / 最小の傾き

以上により得られた結果を、表 3 に示す。

【 0 2 6 4 】

【表 3】

試料 番号	粉末脂肪族 カルボン酸銀塩 番号	写真特性値			保存安定性		画像保存性		熱現像 安定性	備考
		カブリ 濃度	相対 感度	S_B / S_A	最小濃度 変化率 1	色相角 変化率 1	最小濃度 変化率 2	色相角 変化率 2		
201	a	0.24	100	0.54	135	20	140	26	11	比較例
202	b	0.25	107	0.51	145	25	151	29	16	比較例
203	c	0.19	275	0.11	116	8	118	9	5	本発明
204	d	0.20	289	0.17	123	11	124	12	8	本発明
205	e	0.19	295	0.13	119	10	121	11	7	本発明
206	f	0.19	266	0.12	110	7	113	8	4	本発明
207	g	0.19	284	0.13	117	9	120	10	6	本発明
208	h	0.18	271	0.10	105	6	108	7	3	本発明

【0265】

表 3 より明らかなように、本発明の銀塩光熱写真ドライイメージング材料は、比較例に対し、高感度で、カブリ濃度が低く、かつ保存安定性及び画像保存性に

優れていることが判る。また、表中には記載していないが、本発明の各試料は、全てがCIEで規定される色相角の値も200°を越え、かつ265°未満であり、冷調な画像調子を有し、診断画像として適切な出力画像が得られることが確認された。

【0266】

【発明の効果】

本発明により、高感度、低カブリでありながら、保存安定性に優れ、かつ熱現像後の画像安定性に優れ、更に熱現像安定性に優れた銀塩光熱写真ドライイメージング材料とそれを用いた画像記録方法及び画像形成方法を提供することができた。

【書類名】 要約書

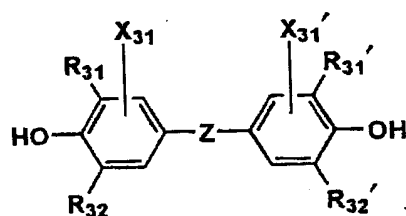
【要約】

【課題】 高感度、低カブリで、保存安定性に優れ、かつ熱現像後の銀画像安定性及び熱現像安定性に優れた銀塩光熱写真ドライイメージング材料とそれを用いた画像記録方法及びその画像形成方法を提供する。

【解決手段】 支持体上に、非感光性脂肪族カルボン酸銀塩粒子、感光性ハロゲン化銀粒子、銀イオン還元剤及びバインダーを含有する感光性層を有する銀塩光熱写真ドライイメージング材料において、下記一般式(1)で表される化合物を含有し、かつ白色光または赤外光で露光した後、熱現像をして得られる感度を S_A 、露光前に加熱処理を施した後、白色光または赤外光で露光し、次いで熱現像して得られる感度を S_B とした時、該感度 S_A に対する感度 S_B の比(S_B/S_A)が、0.2以下であることを特徴とする銀塩光熱写真ドライイメージング材料。

【化1】

一般式(1)



【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願2002-268119
受付番号	50201376787
書類名	特許願
担当官	第一担当上席
作成日	平成14年 9月17日

<認定情報・付加情報>
【提出日】

平成14年 9月13日

次頁無

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000001270]

1. 変更年月日

1990年 8月14日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都新宿区西新宿1丁目26番2号

氏 名

コニカ株式会社